The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	テラヘルツ周波数コムを用いた精密テラヘルツ分光法に関する研究
Author(s)	謝, 宜達
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/34510
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

テラヘルツ周波数コムを用いた
精密テラヘルツ分光法に関する研究

平成 26 年 3 月

謝　宜達

テラヘルツ周波数コムを用いた
精密テラヘルツ分光法に関する研究

博士（工学）論文提出先

大阪大学大学院基礎工学研究科

平成 26 年 3 月

謝　宜達

概要

テラヘルツ (THz) 領域 (周波数：0.1～10THz，波長：30～3000μm) は，気体分子の回転遷移に伴う吸収線スペクトルが現れる特徴的な周波数帯である．近年, 揮発性有機化合物ガスや自動車排気ガスを始めとした大気環境の重大問題を解明する上で, 大気の化学組成を知りその生成消滅に関わる多様な化学反応を追跡可能な THz 分光法が注目されている．THz 領域にひしめきあうように存在する気体分子回転遷移スペクトルを詳細に識別し定量するためには, 高スペクトル確度，高スペクトル分解能および広スペクトル帯域が望まれるが, 従来法でこれらを同時に満たすことは困難であった．本研究では，大気環境分析に利用可能な精密 THz 分光を実現するため，①非同期光サンプリング式 THz 時間領域分光法，②THz コム分光法，③ギャップレス THz コム分光法という 3 種の THz 分光法に関する研究を行った．

THz パルス電場を用いた代表的 THz 分光法である THz 時間領域分光法では, 電場時間波形を取得し, それをフーリエ変換することによりスペクトルを取得する．この場合，スペクトル分解能は測定時間窓の逆数に比例し，スペクトル確度は時間遅延精度に依存する．従来 THz 時間領域分光法では，機械式時間遅延走査に基づいて時間波形を取得していたため, スペクトル分解能向上と測定時間短縮はトレードオフの関係にあり，スペクトル確度も低い．そこで，繰り返し周波数のわずかに異なるように制御された 2 台のフェムト秒レーザーを THz パルス発生及び検出に用いることにより，機械式時間遅延走査を用いずに THz パルス電場時間波形の高速・高精度取得が可能な非同期光サンプリング式 THz 時間領域分光法を開発した．これにより，測定時間窓をパルス周期まで拡大し，そのフーリエ変換により，繰り返し周波数に等しいスペクトル分解（=56MHz）とスペクトル確度（$=6.2\times10^{-6}$）を達成した．

次に，非同期光サンプリング式 THz 時間領域分光法よりも更にスペクトル分解能を向上させる手段として，THz コムに着目した．フェムト秒レーザーによって発生させた THz パルスは，時間領域において非常に安定した高繰り返しの超短パルス列を示す一方で, 周波数領域では繰り返し周波数間隔で多数の周波数モード列が櫛の歯状で規則的に並べた超離散マルチスペクトル構造（THz コム）を示す．この THz コムを広帯域スペクトルの周波数目盛りとして用いることにより（THz コム分光法），スペクトル分解能の更なる向上が期待できる．THz コムを取得するためには，THz パルス列の電場時間波形を取得し，フーリエ変換する必要があるが，従来の機械式時間遅延走査では THz パルス列の電場波形取得に必要な測定時間窓を確保するのが不可能である. そこで，非同期光サンプリング式 THz 時間領域分光法の測定時間窓を従来の 1 周期から 100 周期まで拡大することにより, 繰り返し周波数（=250MHz）の 1/100（=2.5MHz）に等しい線幅を有する THz コム・モードを利用した精密 THz 分光が可能になった.

THz コム分光法により，THz コム・モード線幅（2.5MHz）を利用した精密 THz 分光が可能になったが，これをこのまま広帯域 THz 分光に用いると，離散スペクトル分布のため，スペクトル・サンプリング間隔はコム間隔（=繰り返し周波数=250MHz）と等しくなり，スペクトル確度が制限される．この制限を解消するため，THz コム間隔を逐次周波数走査することにより，コム・モード間の間隙部を補完し，THz コムのギャップレス化を行った．その結果，THz コム分光におけるコム・ギャップという本質的問題を解消し，スペクトル分解能 2.5MHz とスペクトル確度 8.5×10^{-7} を達成した．本研究により，揮発性有機化合物ガス分析にも利用可能な精密 THz 分光法が実現できたので，今後はより現実的な THz 分光応用に利用する予定である.

目次

第 1 章　はじめに 1
第 2 章　テラヘルツ分光 4
2.1　電磁波を用いたガス分光 4
2.1.1　気体分子の回転運動 6
2.1.2　スペクトル線幅 9
2.2　従来のテラヘルツ分光法 13
2.2.1　CW-THz 分光法 13
2.2.2　広帯域 THz 分光法 15
まとめ 16
第 3 章　非同期光サンプリング式 THz 時間領域分光法 17
3.1.　ASOPS-THz-TDS の原理 18
3.2　実験装置 22
3.3　基本特性評価 24
3.4　低圧水蒸気の分光計測 25
3.5　低圧アセトニトリル・ガスの分光 28
議論 33
まとめ 33
第 4 章　THz コム分光法 34
4. 1　光周波数コムと THz コム 34
4. 2　実験装置 37
4.2.1　低圧ガスセルの作成 38
4.3　基本特性評価 42
4.4　DAST 結晶による THz コム・スペクトルの広帯域化 47
4.5　分光計測への応用 49

議論 53
まとめ 53
第 5 章　ギャップレス THz コム分光法 54
5.1　測定原理 54
5.2　THz コム走査におけるモード同期周波数の決定方法 56
5.3　モード同期周波数の制御 57
5.4　実験装置 58
5.5　基本特性 60
5.6　低圧ガス分光への応用 62
議論 69
まとめ 70
第 6 章　結言 71
参考文献 73
発表論文 76

第１章　はじめに

現在，浮遊粒子状物質(Suspended particulate matter, SPM)や光化学オキシダント(Photochemical oxidant) に係る大気汚染の状況はいまだ深刻な状況にあり，これらによる健康被害が数多く報告されている．例えば，中国における大気汚染は極めて深刻な状況にあり，中国からの浮遊粒子状物質が海を越えて日本にも到来し，影響を与え始めている[1]．また，シックハウス症候群（Sick building syndrome, SBS）や化学物質過敏症など室内空気汚染による健康被害も報告されている[2]．SPM とは，大気中に浮遊する粒径 10 マイクロメートル以下の粒子であり，高濃度な SPM が肺や気管などに沈着すると呼吸器に影響を及ぼす危険がある．一方，光化学オキシダントは，オゾン等の酸化性物質の総称であり，高濃度な光化学オキシダントは，目や呼吸器などの粘膜を刺激して，健康被害が発生することがある．これらの物質を発生させる主要な原因とされているのが，揮発性有機化合物(Volatile organic compound, VOC)である．

VOC とは，揮発性を有し大気中で気体状となる有機化合物の総称であり，トルエン・キシレン・アセトニトリル・酢酸エチルなど溶剤や燃料として重要な物質であることから社会で幅広く使用されているが，環境へ放出されると(VOC ガス)公害など健康被害を引き起こす．例えば，大気中 VOC ガスと窒素酸化物が太陽の紫外光を受けて光化学反応を起こすと，光化学オキシダントを生成する．また，VOC は光化学反応により低揮発性有機化合物を生成し，それが凝縮することにより SPM を生成する[3]．これらの大気汚染のメカニズムを解明するためには，大気の化学組成を知りその生成消滅に関わる多様な化学反応を追跡する必要がある．しかし，捕集サンプル中に混在する多数の気体分子種やエアロゾルが，VOC 分析を困難なものとしている．

従来の代表的なガス分析法として，ガスクロマトグラフィー (Gas Chromatography, GC) [4]と赤外吸収分光法 (Infrared spectroscopy, IR) [5] の二つがある．ガスクロマトグラフィーでは，注入したサンプルは，キャリアガスによって運ばれ，カラム内に入る．カラム中の固定相との相互作用（吸着効果）により，サンプルの各成分が選択的

に遅延するため，検出器までの到達時間に差が現れて分離計測が達成される．この手法は，極めて高感度であるものの，計測時間はサンプル特性によってきまり，通常は数分から数時間が掛かる．また，エアロゾル混在サンプルのままでは計測できないため, サンプル前処理が必要になる. 赤外吸収分光法では, サンプルに赤外線を照射し, その透過光を測定する．分子の振動や回転準位間の遷移は，ガス分子の構造によって異なるので，吸収スペクトルの違いからガス分析を行う．ガスクロマトグラフィーと比較すると，赤外吸収分光法の測定時間は大幅に短いが，エアロゾルによる光散乱の影響が分析能力を低下させる．このように，従来のガス分析法には一長一短が有り，VOC ガスの分析に最適であるとは言い難かった.

テラヘルツ波(THz 波，周波数 0.1THz~10THz，波長 30~000um)は，光波と電波の境界領域に位置し，自由空間伝搬・広帯域スペクトル・低散乱・コヒーレントビームといった特徴を有している．しかし，これまでは, 利用可能なレーザー光源や高感度検出器の制限から, ほとんど研究が行われていない未開拓電磁波領域であった. しかし, 近年の安定な超短パルスレーザーの出現と超高速光デバイス技術の発達により, THz 波が室温環境で比較的容易に生成・検出できるようになり, この領域の研究開発が加速している[6].

物質は様々な電磁波と相互作用するが，その作用は電磁波周波数(波長)に対応して多種多様である．THz 領域では，極性気体分子の回転遷移に伴う急峻な吸収線(THz 指紋スペクトル)が特徴的に現れる. この THz 指紋スペクトルを利用すると, 各種 VOC ガスの同時分析が期待できる．また，THz 波長はエアロゾル粒子径よりも十分に大きいため，可視光や赤外光と比較すると散乱の影響を受け難く，エアロゾル混在ガスでも高精度に分析できる可能性がある. THz 分光法が有するこれらの特徴を利用すると, 多数の気体分子種やエアロゾルが混在した状況でも，サンプルの前処理を行うことなく,「ありのままの状態」の VOC ガスを分析することが可能になると考えられる.

しかし，THz 領域には，VOC ガス以外にも，大気中の様々な気体分子(酸素, 水蒸気, オゾン, 一酸化炭素, 水素関連分子, 窒素関連分子, 塩素関連分子, 硫黄関連分子

など)の回転遷移が数多く存在している．THz 領域においてひしめき合うように存在している各種気体分子から，目的となる VOC ガスを抽出するためには，広いスペクトル帯域と共に，極めて高いスペクトル分解能とスペクトル確度を兼ね備えたテラヘルツ分光法が必要である．

これまで，THz 領域における代表的分光法として，THz 時間領域分光法(THz-TDS)[7]と波長可変 CW-THz 分光法が利用されてきた． THz-TDS では，モノサイクル THz パルスのフーリエ変換により広帯域なスペクトルを一度に取得可能であるが，スペクトル分解能は測定時間窓(機械式時間遅延走査量)によって制限される．また，機械式ステージの移動量に基づいて周波数スペクトルの目盛り付けを行うため，高いスペクトル確度を得ることは困難である．一方，波長可変 CW-THz 分光法では，周波数逓倍器[6]やフォトミキシング[8]が CW-THz 発生源として利用されているが，前者は高スペクトル分解能・高スペクトル確度であるもののチューニング範囲に制限があり，後者は高スペクトル分解能・広チューニング範囲な一方でスペクトル確度は低い．このように，従来法では，高スペクトル分解能・高スペクトル確度・広スペクトル範囲を同時に満たすことは困難であった．

本論文では，VOC ガス分析に利用可能な『高スペクトル分解能』『高スペクトル確度』『広スペクトル範囲』な THz 分光を実現するため，(1) 非同期光サンプリング式 THz 時間領域分光法[9], (2) THz コム分光法[10], (3) ギャップレス THz コム分光法[11]という 3 種の THz 分光法に関する研究を行った．

第 2 章　テラヘルツ分光

2.1　電磁波を用いたガス分光[12]

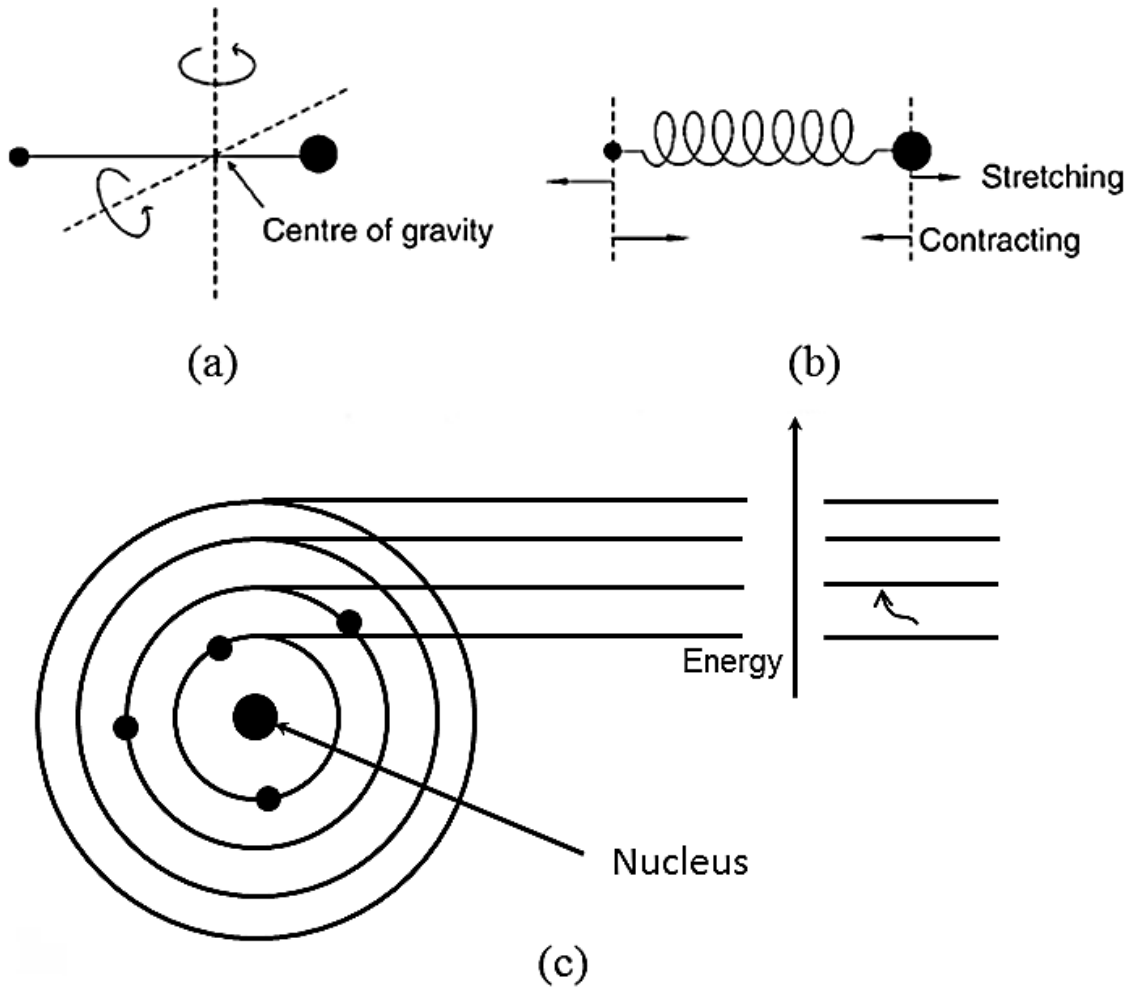


Fig. 2 .1. Molecular vibrations and electronic transition.

分子内部のエネルギー状態は，回転，振動，電子軌道に分類される．吸収によっていずれのエネルギー準位も量子化されており，エネルギー遷移の大きさには『回転＜振動＜電子』の関係がある．一方，電磁波のエネルギーはプランクの公式（E=hν；h：プランク定数，ν：電磁波周波数）で与えられ，波長が短いほど（周波数が高いほど）電磁波エネルギーが高くなる．分子運動のエネルギー遷移と同等なエネルギーを有する電磁波を照射されると，電磁波は選択的に分子に吸収され，　特定の周波数で

信号強度が減少し，吸収線が現れる．分子の回転状態や振動状態が変化するのは回転、振動遷移と言う(Fig. 2.1 (a), (b) 参照)．分子の電子はエネルギー的に不連続な状態間を飛び越えるように飛び上がるのは電子遷移と言う(Fig. 2.1 (c)参照)．したがって，分子を様々な周波数の電磁波で分光計測することにより，分子の様々な情報を取得することが出来る．例えば，紫外・可視光領域(10～780nm)では電子遷移による吸収， 赤外領域(780nm～300μm)では振動遷移による吸収，THz 領域やマイクロ波領域(300μm～)では回転遷移による吸収が起こる (Fig. 2.2 参照)．

赤外光は，振動遷移のみでなく回転遷移にも影響を与えるが，赤外光より低エネルギーの THz 波を用いると，振動遷移や電子遷移を誘起することなく，回転遷移のみを選択的に観測することができる．また，分子の部分的な振動や回転を観測する赤外分光に対し，THz 領域では軽い分子の回転運動や分子振動の低周波数成分（炭素骨格の振動のような緩やかで振幅の大きい振動）等全分子あるいはより多くの分子が寄与する分子運動を観測するため，より高い分子識別能力が期待できる．

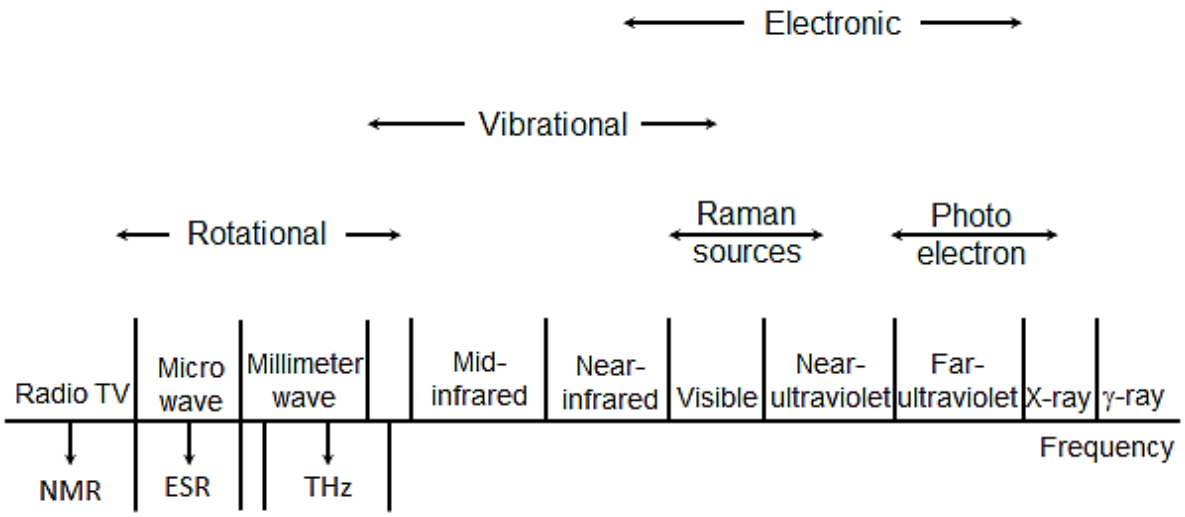


Fig. 2 .2. Regions of the electromagnetic spectrum.

2.1.1 気体分子の回転運動[12-16]

分子を剛体と考えた場合， 古典力学によると， 剛体の回転エネルギーT_rは剛体の慣性モーメントを I と 剛体の回転角速度をω で表される．

$$T_r = \frac{1}{2} I\omega^2 \tag{2.1}$$

ここで原点に剛体の重心を置き， 直交座標系(x， y， z)を用いると， ω はω_x， ω_y， ω_zの 3 成分を持つベクトル， I は 9 成分をもつテンソルである． (x，y，z)の座標系を主軸系(a，b，c)に変換すると，

$$T_r = \frac{1}{2}\sum_g I_{gg}\omega_g^2 \quad (g = a,\ b,\ c) \tag{2.2}$$

と表せる. 回転の角運動量 P (P_a=$I_{aa}\omega_a$， ·····)を導入し， P を対応原理に従って量子力学的演算子 P (P_a，P_b，P_c)で置き換えると， 回転運動を表す量子力学的ハミルトニアンは,

$$H_r/h = AP_a^2 + BP_b^2 + CP_c^2 \tag{2.3}$$

で与えられる．ここではエネルギーを周波数単位で表し，P 無次元である. A，B，C は回転定数とよばれ,

$$A = \frac{h}{8\pi^2} I_{aa}, \quad B = \frac{h}{8\pi^2} I_{bb}, \quad C = \frac{h}{8\pi^2} I_{cc} \tag{2.4}$$

である．一方，全角運動量 P は

$$P^2 = P_a^2 + P_b^2 + P_c^2 \tag{2.5}$$

である. 一般に空間を自由に運動している分子には外力がはたらかないので，全角運動量は保存される．したがって，全角運動量は運動の恒量となり，量子化され,

$$P^2 = J(J+1) \quad J = 0,\ 1,\ 2,\ \cdots\cdots \tag{2.6}$$

回転の量子数 J で表せる.

次は分子構造によって(a) 2 原子分子と直線分子，(b) 対称コマ分子，(c) 非対称コマ分子，3 種類の分子構造の回転エネルギーについて回転スペクトルを解析する.

(a) 2 原子分子と直線分子

2 原子分子や直線分子では分子軸まわりの慣性モーメントを無視することができる． 軸対称性より $I_{bb} = I_{cc}$，$I_{aa} = 0$ により回転のハミルトニアンは，

$$H_{\mathrm{r}} = hBP^2 \tag{2.7}$$

となり，回転エネルギーは

$$E_{\mathrm{r}} = hBJ(J+1) \tag{2.8}$$

で与えられる．J の値で決まるエネルギー状態を回転準位と呼ぶ．実際の分子では， 分子が回転するとその速さに応じて各原子に遠心力がはたらき，原子間の結合が伸びる．よって，慣性モーメントはわずかに増大し，これに応じて回転準位エネルギーは減少する．したがって，実際のスペクトル解析には，式 (2.8) に P^4 に比例する遠心力項を付け加えて，

$$E_{\mathrm{r}} = hBJ(J+1) - hDJ^2(J+1)^2 \tag{2.9}$$

となる．D は遠心力ひずみ定数を表す．2 原子分子や直線分子の場合の J についての選択律は$\Delta J = 0$，± 1 で与えられ，$\Delta J = 1$ の場合の遷移周波数は，

$$v = 2B(J+1) - 4D(J+1)^3 \tag{2.10}$$

となる．2 原子分子や直線分子のスペクトルはおおまかには(2.10)の第一項で決まり，ほぼ等間隔の周波数スペクトルとなる．しかし，回転の量子数がおおきくなると，第二項が効いてきて，等間隔から少しずつずれ，やや低い周波数を与える

(b) 対称コマ分子

分子の主慣性モーメントのうち，二つが等しいものを対称コマ分子と呼ぶ．主慣性モーメント，$I_{bb} = I_{cc}$ の場合を偏長(prolate)対称コマ，$I_{aa} = I_{bb}$ の場合を扁平(oblate)対称コマと呼ぶ．コマの回転運動を考える．このとき式(2.3)は,

$$H_{\mathrm{r}} = hAP_a^2 + hB(P_b^2 + P_c^2) = hBP^2 + h(A - B)\,P_a^2 \tag{2.11}$$

となる．偏長対称コマでは a 軸が対象であるから，この軸のまわりの角運動量 P_a は運動の恒量となり, 量子化され, 量子数 K が与えられる. ここで $K = 0, \pm1, \pm2, \cdots \pm J$ である.

$$E_{\mathrm{r}} = hBJ(J+1) + h(A - B)K^2 \tag{2.12}$$

ここで $A > B$ であるから，K の値が増すにつれて回転エネルギーは大きくなる．実際に分子が回転した場合には，遠心力がはたらくので，回転の方向に応じて三つの遠心力項が加わり，回転エネルギーは,

$$\begin{aligned} E_{\mathrm{r}} = hBJ(J+1) + h(A - B)K^2 - hD_J J^2(J+1)^2 \\ - hD_{JK}J(J+1)K^2 - hD_K K^4 \end{aligned} \tag{2.13}$$

となる．ここで D_J，D_{JK}，D_K は遠心力ひずみ定数である．対称コマの場合，電磁波との相互作用は対称軸についての角運動量を変化させないので，回転遷移に対する選択律は$\Delta J = 0$，±1，$\Delta K = 0$ で与えられ，$\Delta J = 1$ での遷移周波数は,

$$v(J + 1 - J) = 2B(J+1) - 4D_J(J+1)^3 - 2D_{JK}(J+1)K^2 \tag{2.14}$$

が得られる. 対称コマの回転スペクトルは 2 原子分子のスペクトルに似ているが, 第三項により，遷移周波数が K に依存し K 構造を与える.

(c) 非対称コマ分子

3 原子以上の多原子分子で，対称性の低いものの多くは非対称コマ分子である．非対称コマ分子の回転エネルギーは式 (2.3) で与えられるが，解析的には解くことができない．回転量子数も 3 つとなり非常に複雑となるため，遷移周波数も不規則な吸収スペクトルになる.

2.1.2　スペクトル線幅

スペクトルの線幅には，分子固有でスペクトル線幅にばらつきのない均一幅とそれぞれの分子の吸収する光のエネルギーがわずかに異なることによって生じる不均一幅がある．スペクトル線幅には，(a) 励起状態の寿命が有限であることによる自然幅(寿命幅)，(b) 気体分子同士の衝突によりおこる圧力幅，(c) 光の進行方向に対する分子の運動のドップラー効果に起因する不均一幅であるドップラー幅と言った三種類がある．ここで，均一幅はローレンツ型，不均一幅はガウス型である．

a.　自然線幅

自然幅は, 不確定性原理を用いて求めることができ, スペクトルのエネルギー幅ΔE, 励起準位Δt とすると,

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \tag{2.15}$$

また，上式(2.15)のΔE と同じエネルギーを周波数$\Delta \nu$で表すと,

$$\Delta E = h\Delta\nu \tag{2.16}$$

であるので，式(2.15)，(2.16)より,

$$\Delta\nu \geq \frac{1}{2\pi\Delta t} \tag{2.17}$$

となる．電子遷移が行う場合，自然線幅は 30MHz の程度である．それに対して，回転遷移しか起こってない場合は 10^{-4}～10^{-5}Hz であり, ほかの線幅拡がり係数と比較すると非常に小さい影響と考えられる．

b. 圧力線幅

圧力拡がりは，気体分子が衝突することにより起こり，同種気体同士の衝突，封入気体との衝突， ガスセルなどの壁との衝突の 3 つに起因する．圧力拡がりΔν は理論的に求めることが難しいが，圧力 P に比例することが知られている．単純な気体分子が衝突することにより起こった圧力広がりは式(2.18)を表す，

$$\Delta\nu = (2\pi\tau)^{-1} \tag{2.18}$$

ここで，τは分子同士の平均衝突時間である．

c. ドップラー線幅

分子が光を吸収する際のドップラー効果により，光の進行方向に向かって v の速度で運動している分子の吸収する周波数は，ピークの中心周波数を ν_0 とすると

$$\nu = \nu_0\left(1 - \frac{v}{c}\right) \tag{2.19}$$

になる．ここで c は光の速度である．マクスウェルーボルツマン分布によりドップラー幅は，

$$\Delta\nu = \frac{v}{c}\sqrt{\frac{2kTln2}{m}} \tag{2.20}$$

で与えられる．(k：ボルツマン定数，T:絶対温度，m：分子の質量)

高周波（赤外など）の場合，得られる吸収スペクトルはドップラー線幅の影響が大きいので，物質の識別や分析時にドップラーフリーな飽和吸収分光を行うことが必要になる．それに対して，ドップラー線幅はキャリア周波数に比例するので，THz 帯では 1/100 になり，圧力幅との大小関係が逆転するので，得られる吸収スペクトルはドップラー拡がりよりも圧力拡がりが支配的になる．

VOC ガスの多くは対称コマ型分子であるため，THz 領域で観測される吸収線は，Fig. 2.3 に示すように，吸収線群が等間隔で周期的に分布したスペクトルとなる[17]. これを利用すると，多数の気体分子やエアロゾルが混在した状況でも，迅速かつ正確に，『ありのままの状態』の VOC ガスを分析可能になる.

しかし，対称コマ型分子である VOC ガスの規則的に現れる吸収線に対し，THz 領域では Fig. 2.4 に示すように各種の大気分子の吸収線がひしめき合うように存在している[13]. 実際に VOC ガス分析に応用するため，多数の大気分子が混在する状況でも VOC ガスを見極める必要がある．そのためには広いスペクトル帯域と共に，極めて高いスペクトル分解能とスペクトル確度を兼ね備えた THz 分光法が必要とされる.

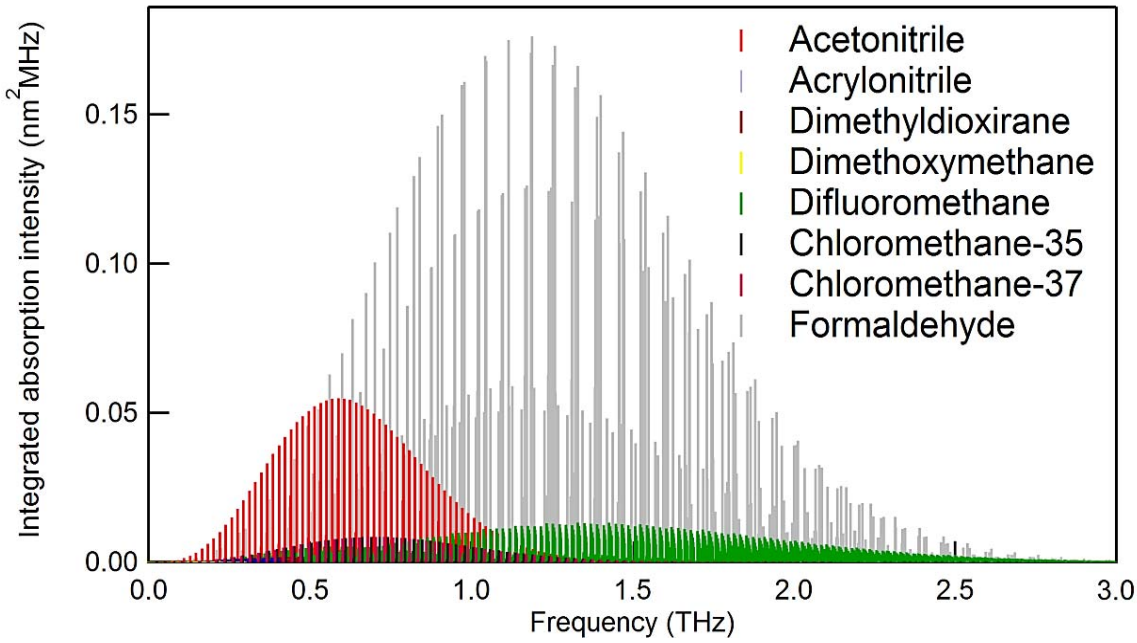


Fig. 2.3. Absorbance spectra of volatile organic compounds.

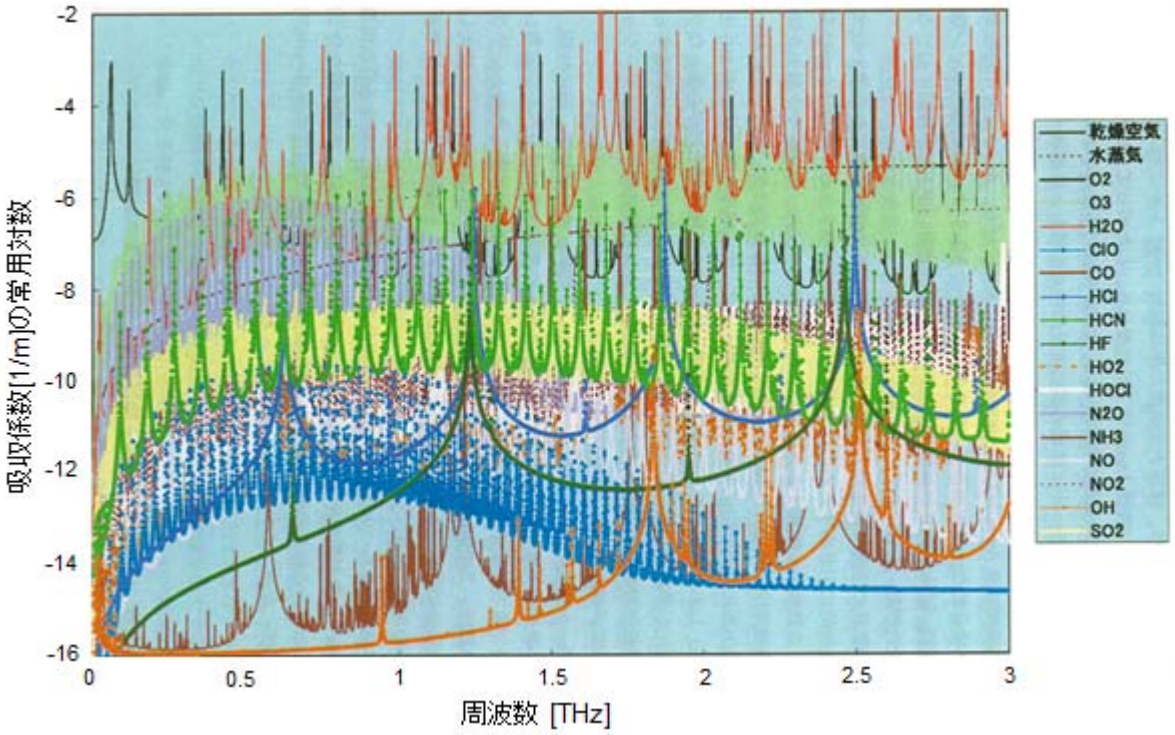


Fig. 2.4. Absorption line of atmospheric gas molecules.

2.2　従来のテラヘルツ分光法

テラヘルツ分光法は，波長可変 CW-THz 波を用いた CW-THz 分光法（周波数逓倍器，BWO，フォトミキシング法など）と広帯域 THz 波を用いた広帯域 THz 分光法（FT-IR，THz-TDS など）に大別される．ここでは，各手法の原理・特徴・問題点を概観し，VOC ガス分析のための従来 THz 分光法の問題点を抽出する．

2.2.1　CW-THz 分光法

(a) 周波数逓倍器

周波数逓倍法は，増幅素子の閾値より高いバイアス電圧を与え，入力信号の電圧が十分に高くなる場合のみ出力電圧が得られるスイッチング動作に似ており，出力にフィルタ回路を設け，増幅回路によって発生する不要な周波数成分を取り除くことにより，効率よく信号を増幅させる．逓倍器が発生する信号はノイズが極めて少なく，その信号純度はほぼ入力信号の精度によって決まる．しかし，現在の THz 帯逓倍器では高周波における変換効率は低いため，出力パワーが低い．また，周波数チューニング範囲は出力周波数 10-20%程度と狭い．

(b) BWO

後進波管 (Backward-wave oscillator, BWO)は，電流加熱陰極から放射する電子を周期磁場で蛇行運動される方式で，数 10～数 100GHz 帯の広帯域波長可変 THz 光源である．作動させるために高圧電源を要し，寿命も短い，1～1.5THz の高周波域で波長可変性が減少する．

(c) フォトミキシング

フォトミキシング法では，Fig. 2.4 に示すように，光波領域の 2 台の CW レーザー光源を干渉させ光ビートを生成し，その包絡波成分を抜き出すことにより， CW-THz 波を発生させる．フォトミキシング法は， 小型， 狭線幅， 高安定といった利点があるが， 出力パワーは周波数逓倍法に劣る．フランスのグループの Francis ら[18]はこの手法を用いて，Fig. 2.5 (a) を示すように硫化水素(hydrogen sulfide，H_2S)の近接する

吸収線 (間隔：12MHz) を精確に観測した．測定の周波数レンジは Fig. 2.5(b) を示すように 100GH z の程度であり，広帯域の THz-TDS と比較すると，測定周波数レンジは極めて狭帯域である．

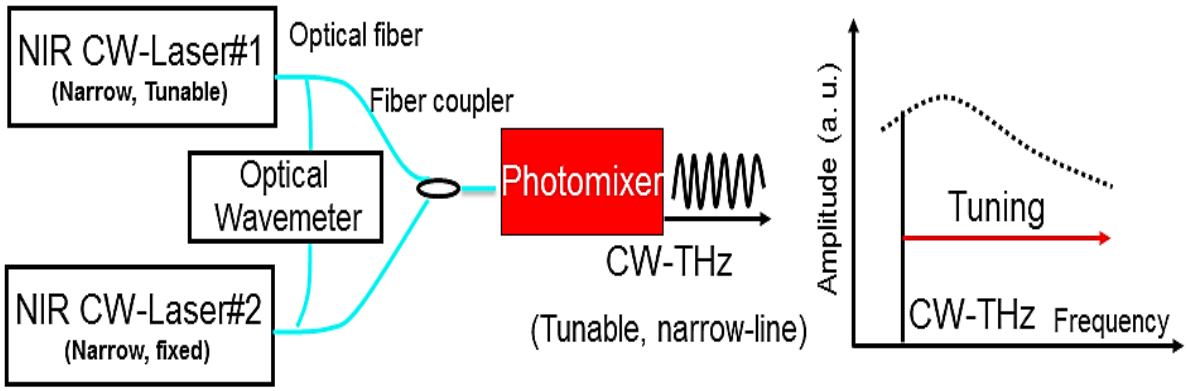


Fig. 2.4. Schematic diagram of spectroscopy using CW-THz wave.

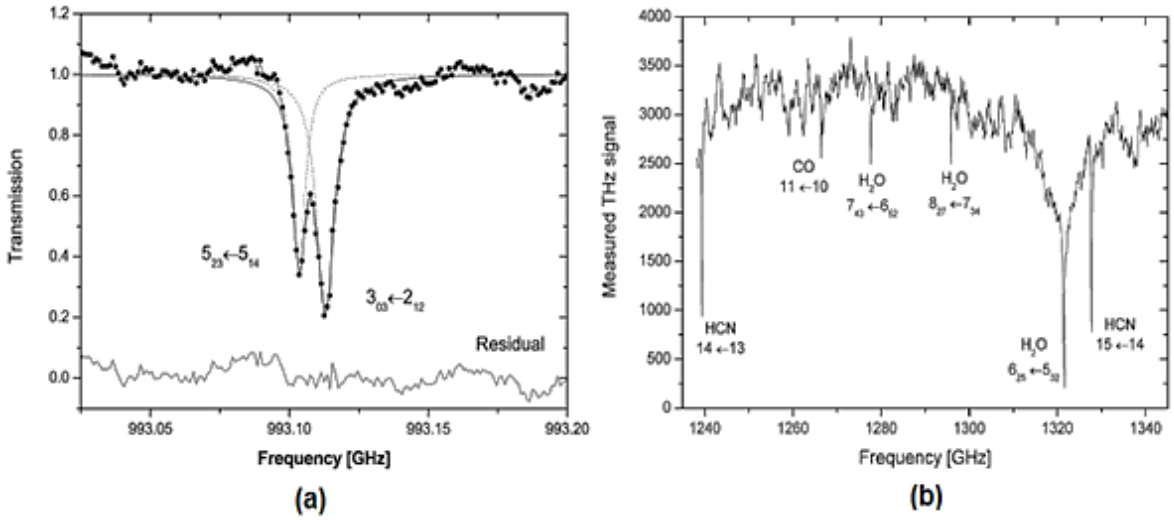


Fig. 2.5. (a) H_2S doublet, $3_{03} \leftarrow 2_{12}$ and $5_{23} \leftarrow 5_{14}$ (b) Measured spectrum of cigarette smoke.

2.2.2　広帯域 THz 分光法

(a)FT-IR

FT-IR は，光の干渉とフーリエ変換を利用して分光を行う．1 つの放射光束を 2 つのパスに分けて干渉させ，強度検出型の検出器で得られた干渉パターンをフーリエ変換することでスペクトルを得る．一般的に FT-IR は 1THz 以下よりも 1THz 以上の領域を得意とする分光器であるが，マイラーフィルムの代わりにワイヤーグリッドのビームスプリッタを利用し，0.1THz 程度までカバー可能になる．但し，インコヒーレント光源とインコヒーレント検出器のの利用により，測定 SN 比は一般に低い.

(b) THz-TDS

テラヘルツ時間領域分光法(THz Time domain spectroscopy，THz-TDS)では，THz パルスの電場時間波形を測定し，それをフーリエ変換することにより，振幅および位相のフーリエ・スペクトルを得る．この手法を用いると広帯域なスペクトルが一度に得られる．THz パルスの電場時間波形計測には，機械式時間遅延走査を用いたポンプ・プローブ計測が用いられている. ポンプ･プローブ計測とは, 相互相関計測の一つで, 現象が一定の周期で起こる状況で，時間遅延走査によってプローブパルス光の到着時間を遅らせながら光サンプリング計測することで，時間波形を正確に再構築する技術である．Fig. 2.6 は，THz-TDS の典型的セットアップと，THz 検出器における THz パルスとプローブパルスのタイミングチャートを示している．ポンプ光から発生した THz パルスとプローブ光が THz 検出器で時間的に重なった瞬間のみ，THz 電場に比例した瞬時電流が流れる．電流電圧変換アンプで電圧信号に変え，ロックイン検出する．さらに，機械式時間遅延走査によりプローブ光の到着時間を変化させながら光サンプリング計測することで，THz 電場時間波形の切り出しタイミングを変えながら連続計測することにより，正確に時間波形を再現することができる．この時間波形をフーリエ変換することで，振幅と位相の周波数スペクトル（フーリエ・スペクトル）を得ることが可能となる. しかし THz-TDS のようなフーリエ変換型分光法では, Fig. 2.7

に示すように，得られるスペクトル分解能 f は時間波形の時間窓 T と逆数の関係にあり，スペクトル分解能の向上には機械式ステージの走査量を増やす必要があるので測定時間が長くなる．つまり，機械式ステージ式 THz-TDS においてスペクトル分解能の向上と計測時間の短縮はトレードオフの関係にある．よって高いスペクトル分解能が要求される計測においては不向きである．また，スペクトル確度は機械ステージの位置決め精度に依存するので，高いスペクトルを得ることは難しくなる．

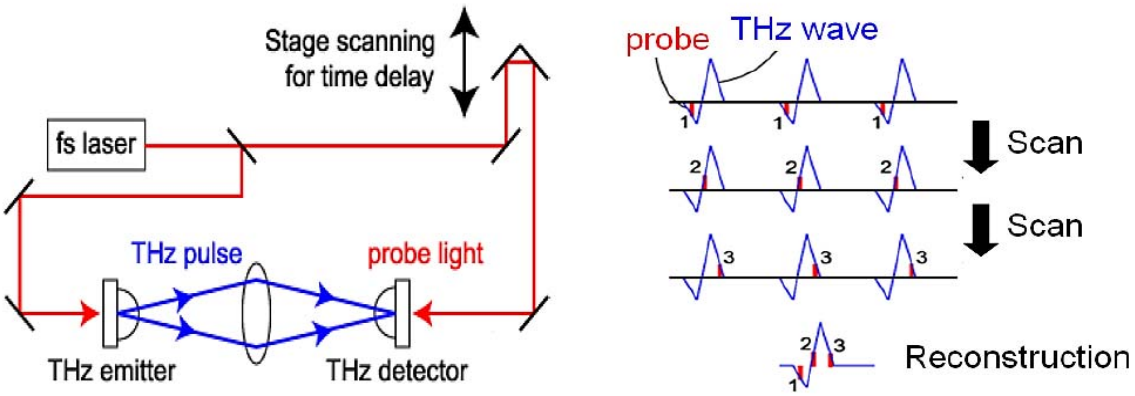


Fig. 2.6. Relationship between the measured temporal waveform and power spectrum.

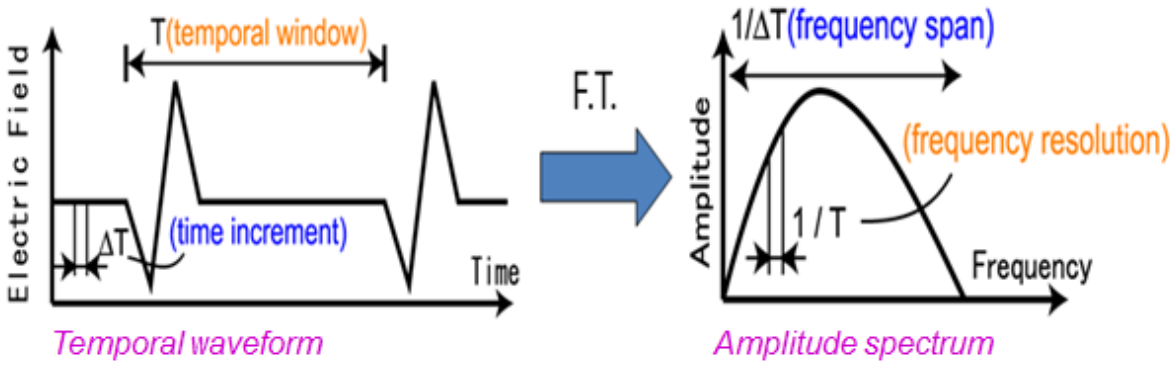


Fig. 2.7. Relationship between the measured temporal waveform and amplitude spectrum.

まとめ

以上から明らかなように，現状の THz 分光法では，『高スペクトル分解能』『高スペクトル確度』『広スペクトル帯域』を同時に満たす手法は存在しないため，VOC ガスの分析に利用することは困難であった．

第 3 章　非同期光サンプリング式 THz 時間領域分光法

従来の THz-TDS では，機械式ステージでプローブ光に時間遅延を逐次与えながら光サンプリング計測を行うポンプ・プローブ法によって，THz 電場時間波形を取得する．THz-TDS のようなフーリエ変換分光法では，スペクトル分解能は測定時間窓の逆数によって決まるが，スペクトル分解能を向上させるために機械式時間遅延走査で測定時間窓を広く取ると，測定時間の増大に繋がる．すなわち，スペクトル分解能向上と測定時間短縮がトレードオフの関係にある．また，この手法では，機械式ステージの機械的移動量に基づいてスペクトルの周波数目盛りを決定するが, THz-TDS で一般に用いられるステッピングモーター駆動式ステージの位置決め精度は概して低い（10^{-3}）ので，高いスペクトル確度を得るのは困難である．これらの問題点は，機械式時間遅延走査に起因しているので, THz-TDS において機械式時間遅延走査を排除することにより, 本質的に解消できるはずである. そこで, 非同期光サンプリング法[19]を THz-TDS に導入した非同期光サンプリグ式 THz 時間領域分光法 (Asynchronous-Optical-Sampling THz-time-domain-spectroscopy, ASOPS-THz-TDS)[20, 21]により，その解決を試みた.

3.1. ASOPS-THz-TDS の原理

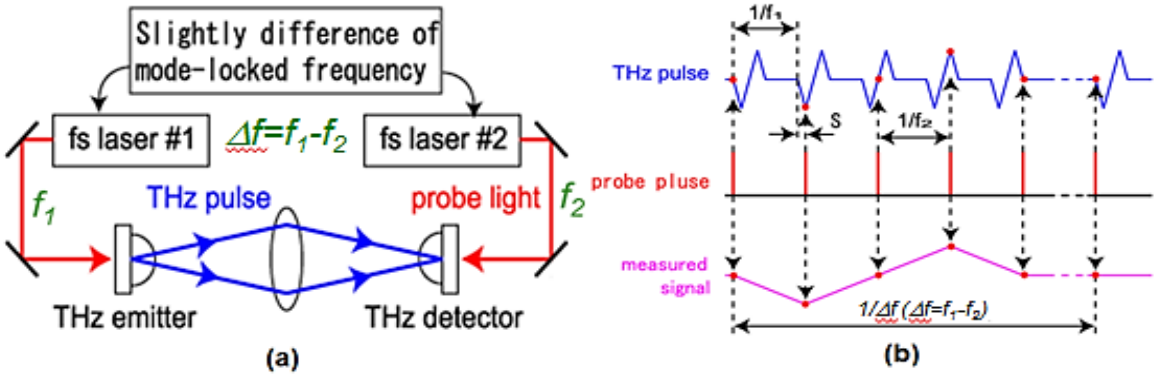


Fig. 3.1. (a) Schematic diagram of ASOPS-THz-TDS and (b) temporal profile.

ASOPS-THz-TDS の装置図を Fig. 3.1(a) に示す．この手法では，繰り返し周波数のわずかに異なるように制御された 2 台のフェムト秒レーザーを THz パルスの発生及び検出にそれぞれ用いる．Fig. 3.1(b) は，THz 検出器における THz パルスとプローブ光のタイミングチャートを示している．ここで，THz パルスとプローブパルスの周期がわずかに異なるため，THz 検出器における THz パルスとプローブパルスの重なるタイミングがパルス毎に自動的にシフトしながら光サンプリングを行う．最終的にサンプリングされた時間波形を眺めてみると，ピコ秒オーダーの THz パルスがマイクロ秒オーダーまで，時間スケールが拡大されることに等価となる．マイクロ秒オーダーまでスローダウンされた信号は，オシロスコープやデジタイザーを用いて直接測定が可能なので，機械式時間遅延走査が不要になる．この非機械式時間遅延走査により，高速測定だけでなく，任意の測定時間窓が設定可能になり，機械式時間遅延走査では達成不可能な広い測定時間窓で時間波形が高速取得できる．その結果，スペクトル分解能を大幅に向上することが可能になる．また，この手法ではスペクトル確度はモード同期周波数の安定性に依存するので，レーザー制御を行うことにより，高いスペクトル確度が実現できる．

ここで，THz 発生及び検出用に用いるレーザーのモード同期周波数を f_1，f_2，両者の差周波をΔf (= f_1 - f_2)とすると，THz パルスとプローブパルス間の 1 周期ことのズレ量（サンプリング間隔）S は以下の式で与えられる．

$$S = \frac{1}{f_1} - \frac{1}{f_2} = \frac{\Delta f}{f_1 f_2} \approx \frac{\Delta f}{(f_1)^2} \tag{3.1}$$

また，THz-TDS における測定可能な周波数範囲 FR は，S の逆数となるので，以下のようになる．

$$FR = \frac{1}{S} = \frac{(f_1)^2}{\Delta f} \tag{3.2}$$

Fig. 3.2(a) および (b) は，f_1=250MHz における，Δf と S および FR の関係を示している．S および FR は，Δf の設定により，任意に設定できることが分かる．ASOPS-THz-TDS におけるスキャンレートは，THz パルスとプローブパルスが再び重なるまでの 1/Δf となる．次に，時間スケール拡大率 M について考えてみる．

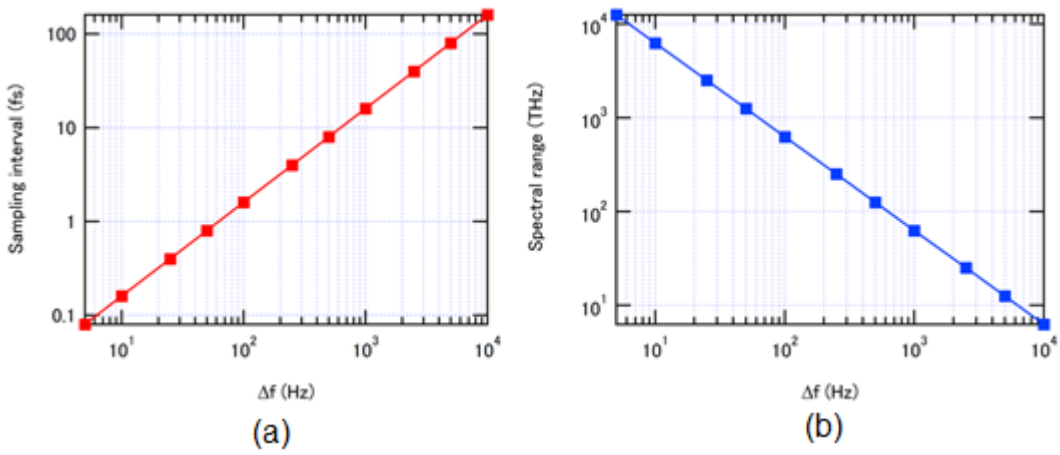


Fig. 3.2. (a) The relationship of Δf to sampling interval and (b) relationship of Δf to spectral range.

ASOPS-THz-TDS では，周期 $1/f_1$ の繰り返し信号が，周期 $1/\Delta f$ の繰り返し信号に，時間スケールを拡大したと見なせるので，時間スケール拡大率は，以下の式で与えられる．

$$M = \frac{1/\Delta f}{1/f_1} = \frac{f_1}{\Delta f} \tag{3.3}$$

したがって，ASOPS-THz-TDS によって RF 帯域で計測された時間波形の時間スケールを上述の M でリスケーリングすることにより，実際の時間スケールに変換することが出来る．そして，これをフーリエ変換することにより，THz スペクトル波形を取得できる．ここで，RF 領域における時間波形計測が十分に正確に行えているとすると，得られる THz スペクトルの周波数確度は，時間スケール拡大率 M，すなわち，f_1 と Δf の周波数安定性に依存する．通常，f_1 と Δf はフリーランニング状態では揺らいでいるので，レーザー制御で安定化することにより，高いスペクトル確度を得ることが出来る．図 3.3(a) は，f_1=250MHz における，Δf と M の関係を示している．M も，Δf の設定により，任意に設定することが可能であるが，実際には検出エレクトロニクスの RF 帯域とタイミングジッターの影響を考慮する必要がある．THz 帯域 BW_{THz} と検出 RF 帯域 BW_{RF} の関係は，上述の時間スケール拡大率から，以下の式で与えられる．

$$BW_{THz} = \frac{f_1}{\Delta f} BW_{RF} \text{ もしくは } \quad BW_{RF} = \frac{\Delta f}{f_1} BW_{THz} \tag{3.4}$$

Fig. 3.3(b)は，Δf を変化させた場合の，BW_{THz} と BW_{RF} の関係を示している．例えば，BW_{THz}=5THz，BW_{RF}=10MHz とすると，設定可能な Δf は限られてくる．また，Δf が小さければ小さいほど，検出エレクトロニクスに対する要求（BW_{RF}）は緩和されるが，Δf を小さくしすぎると，タイミングジッターの影響が無視できなくなる．これは，以下の理由のためである．式 3.3 より，M は f_1 と Δf の周波数安定性に依存する．通常のレーザー制御では，制御の容易さから，f_1 と f_2 を独立に制御することにより，間接的に Δf を安定化する．この場合，f_1 の周波数安定性は参照信号源に用いるマイクロ波周波数標準と同等になる．一方，Δf の揺らぎ量は，Δf の値とは無関係に，f_1 と f_2 の周波

数揺らぎによって決まる. Δf の揺らぎ量は, f_1 と f_2 の揺らぎ量と同等であるので, $f_1 >> \Delta f$ の大小関係から，M の安定性は実質的に Δf の安定性に依存する．例えば，f_1=250MHz で，マイクロ波周波数標準の安定性が 10^{-10} とすると，f_1 や Δf の揺らぎ量はサブ Hz オーダーとなる．ここで，Δf の値を小さく取ると，Δf の周波数安定性が悪くなって M が揺らぎ，結果的にスペクトル確度が低くなる．このような事情から，Δf は，現実的に利用可能な BW_{RF} やサンプリング間隔 S を考慮して設定する必要がある．

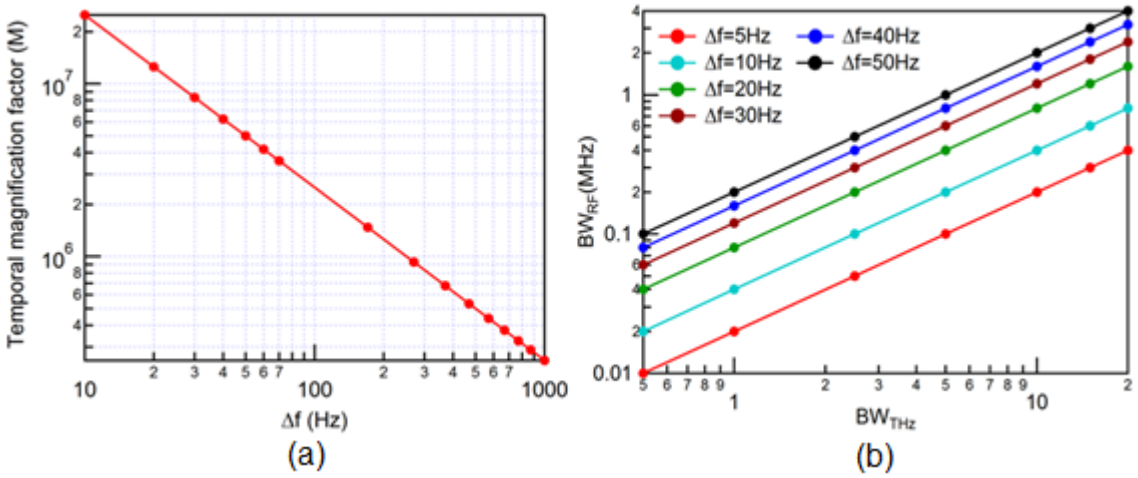


Fig. 3.3. The relationship of Δf to (a) Temporal magnification factor (b)THz bandwidth.

3.2　実験装置

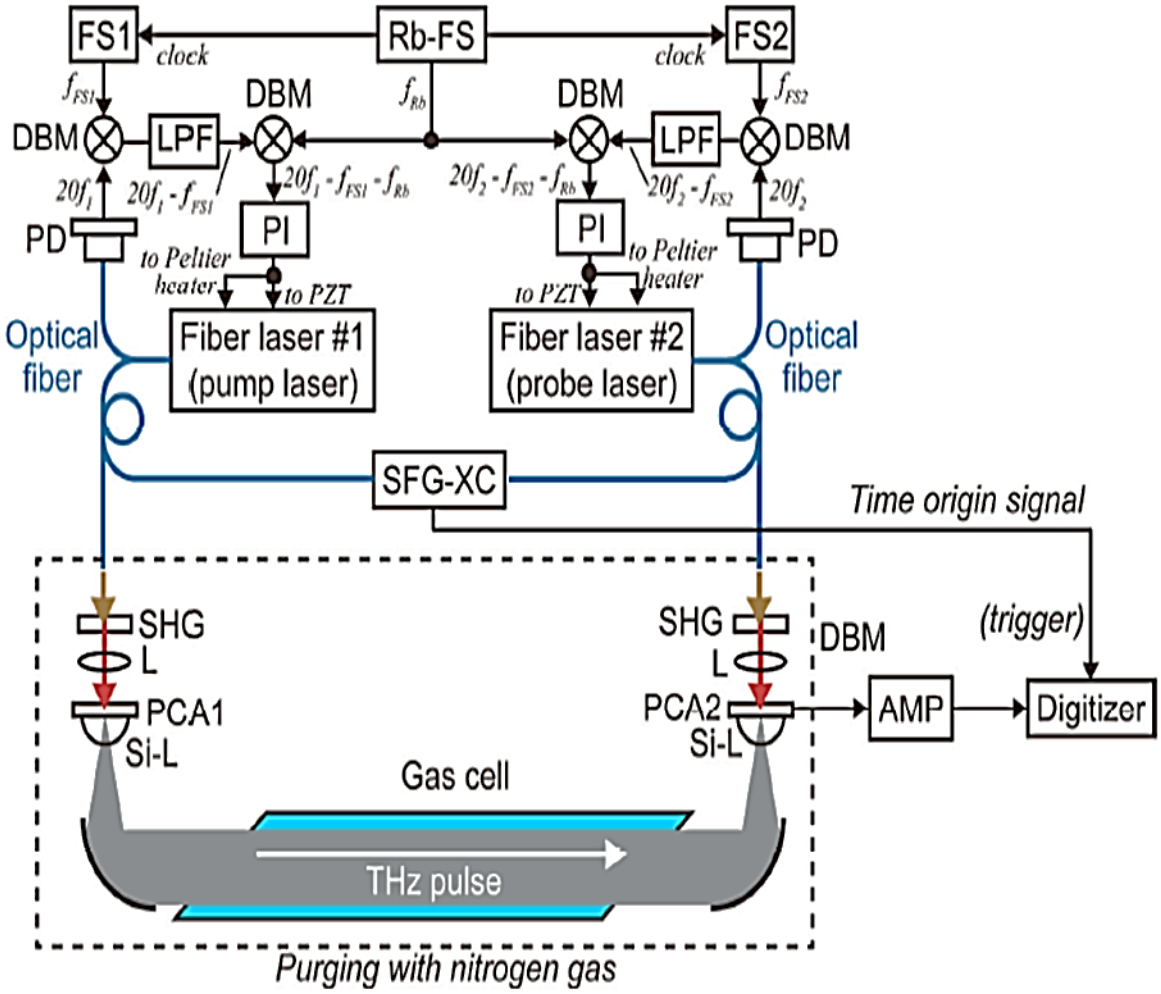


Fig. 3.4. Experimental setup of ASOPS-THz-TDS spectroscopy.

Fig. 3.4 に実験装置の構成図を示す．2 台の自作エルビウムドープ・モード同期ファイバーレーザー (波長 : 1550nm, パルス幅 : 50fs, 平均パワー : 110mW, $f_1 \approx f_2$=56.1MHz) を光源に用いた[22]．高い周波数安定性を得るため，光検出器(PD, 帯域 : 1.2GHz)で検出された個々レーザーのモード同期周波数はバンドパスフィルターを介して 20 次の高調波($20f_1$, $20f_2$)が抜き出され，制御信号として用いる．抜き出され信号はミキサー(DBM)によって Rb 原子時計 (Stanford Research Systems 社製，FS725，周波数 : 10MHz，確度 : 5×10^{-11}，安定性 : 2×10^{-11} at 1s)　に位相同期された周波数シンセサイザー (FS1, FS2) の信号とミキシングすることにより 10MHz 程度の信号にビートダウン

した後，更に Rb 原子時計出力信号とミキシングすることにより，1kHz 以下のエラー信号(周波数：$20f_1$-f_{FS1}-f_{Rb}，周波数：$20f_2$-f_{FS2}-f_{Rb})を得る．これらのエラー信号は PI 回路に入力され，差が 0 になるようにレーザーの共振器長をピエゾ素子及びペルチェ素子で制御する．今回は，レーザーのモード同期周波数 (f_1 = 56,124,000 Hz，f_2 = 56,124,005 Hz，Δf = 5Hz)がわずかに異なるように制御して実験を行う．THz 発生及び検出にはダイポール型 LT-GaAs 光伝導アンテナ(PCA)を用いている．ファイバレーザーからの出力光は非線形光学結晶である BBO 結晶(β-BaB_2O_4)を用いて，SHG(Second Harmonic Generation，波長 775 nm）光に波長変換し，PCA（バイアス電圧：20V）に入射する．発生した THz パルスは放物面鏡ペアを介して検出用 PCA へと入射する．検出用 PCA から出力される電流信号はカレントプリアンプ(Gain:5 × 10^7 V/A，帯域:100kHz)で増幅され，高速デジタイザーで取り込まれる．高速デジタイザのタイムベースとして，Rb 原子時計を与えることにより，レーザー制御と信号取り込みを同期させる．またそれぞれのレーザーからの出力光の一部を用いて相互相関信号光(Sum frequency Generation ; SFG)を発生させ，計測の時間原点として用いる．測定する気体分子の吸収線は，様々な因子によって拡がってしまうことは第 2 章で説明したが，THz 領域においては圧力幅による拡がりが支配的であることが知られている．その拡がり方は圧力拡がり係数と呼ばれるパラメーターによって決定できる．気体分子の特徴吸収スペクトルを詳細に識別するためには，計測気体を低圧状態にして圧力による吸収線幅の拡がりを抑えることが必要とされる．そこで，THz 光路上に設置された低圧ガスセル(全長：380mm，直径：17mm)に計測気体を封入し，ガスセル以外の THz 光路は大気水蒸気の吸収を防ぐため窒素パージした．

3.3　基本特性評価

Fig.3.5 は, ASOPS-THz-TDS と従来 THz-TDS で取得された時間波形とスペクトル波形を比較している．非機械式時間遅延走査により，ASOPS-THz-TDS の測定時間窓が大幅に増大していることが確認できる．従来 THz-TDS では，機械式時間地線ステージの制限により，達成可能なスペクトル・サンプリング間隔は 10GHz 以上であるが，ASOPS-THz-TDS では測定時間窓を 1 周期(=17.8ns)まで拡大することができるので，モード同期周波数（=17.8ns）に等しいスペクトル・サンプリング間隔（=56MHz）を実現可能である．17.8ns の測定時間窓は，2.67 メートルの機械式時間遅延走査に相当し，従来 THz-TDS でこのような波形を取得するのは現実的に困難である．ここで，タイミングジッターの影響が皆無であれば，スペクトル・サンプリング間隔=スペクトル分解能となるが，実際にはタイミングジッターの影響を受ける可能性があるため，実際のスペクトル分解能評価は，十分に狭線幅な気体分子吸収線を用いて評価を行う必要がある．

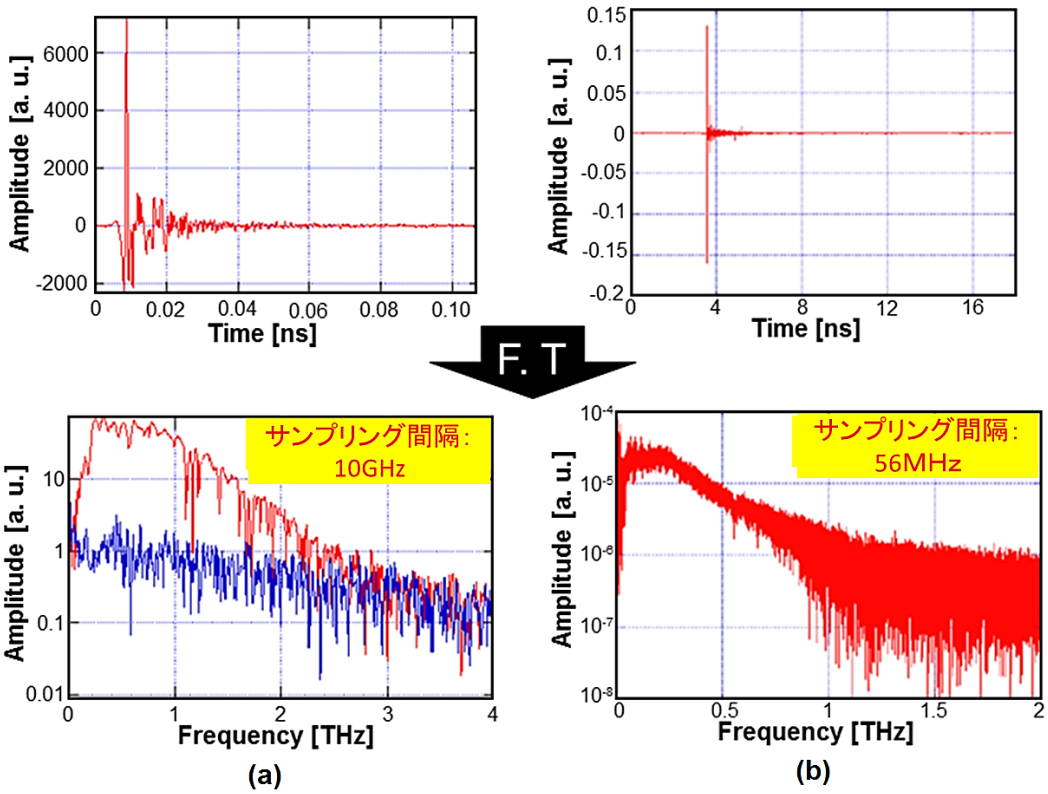


Fig. 3.5. Comparison of (a) Mechanical stage scan THz-TDS and (b) ASOPS-THz-TDS.

3.4　低圧水蒸気の分光計測

本手法のスペクトル分解能を評価するため，ここでは水蒸気の 0.556THz 付近の吸収線(回転遷移 1_{10} → 1_{01})を用いて低圧ガス分光の実験を行った．ドップラー線幅はキャリア周波数に比例するので，THz 帯では 1/100 になり，圧力幅との大小関係が逆転するので，得られる吸収線幅に対するドップラー線幅の寄与は小さい．また，THz 波の持つエネルギーが低いため，回転遷移しか起こってない場合，自然線幅は 10^{-4}～10^{-5}Hz の程度である．以上から，THz 分光計測における吸収線幅は，圧力広がりが支配的である．

1_{10}→1_{01} 遷移による吸収線の理論圧力線幅は以下の式

$$\Delta\nu = \gamma_{\mathrm{H_2O}} P_{\mathrm{H_2O}} + \gamma_{\mathrm{Ar}} P_{\mathrm{Ar}} \tag{3.5}$$

で与えられる[23, 24]．ここで，γ_{H_2o}は水蒸気自身による圧力広がり係数(= 138MHz/kPa)，γ_{Ar}はアルゴンによる水蒸気の圧力広がり係数(= 16.3MHz/kPa)，P_{H_2O}，P_{Ar}は水蒸気とアルゴンの圧力分圧である．本実験では，アルゴンと水蒸気の混合ガスを 1kPa でガスセルに封入した．

Fig. 3.6 は計測された吸収スペクトルに，ローレンツ関数でフィッティングした結果を示している．その結果，50.1MHz の吸収線幅が算出された．本実験での混合比は未知のため，式 3.5 より圧力拡がりを算出できないが，スペクトル分解能は，少なくともレーザー・モード同期周波数と同等であると言える．

次に, 混合比が未知の混合ガスの圧力を 1kPa から 50kPa までに変化させながら，混合ガスの圧力広がり特性を計測し，それから混合比の算出を試みた．それぞれの圧力における吸収線の半値幅 (Half width at half maximum, HWHM) は Fig.3.7 に示す．吸収線の線幅と混合ガスの圧力変化は線形で反映されることから，実験装置誤差やドップラー線幅の影響は極めて小さいと考えれれる．

混合ガスの圧力広がり係数を計算するため，式 3.6 の線形回帰方程式でフィッティングを行った．

$$y = \alpha x \tag{3.6}$$

ここで，y は吸収線の半値幅，αは圧力広がり係数，xは混合ガスの全圧．フィッティング・パラメーターR^2 は 0.99955 であることにより，混合ガスの圧力広がり係数は 31.7MHz/kPa と決定された．水蒸気とアルゴンの圧力広がり係数と比較すると，混合ガスの水蒸気の混合比は 10.4%が算出できる．以上の実験結果から，本装置は，レーザー･モード同期周波数と同等のスペクトル分解能を有する THz 分光計測に利用可能なことが分かった．

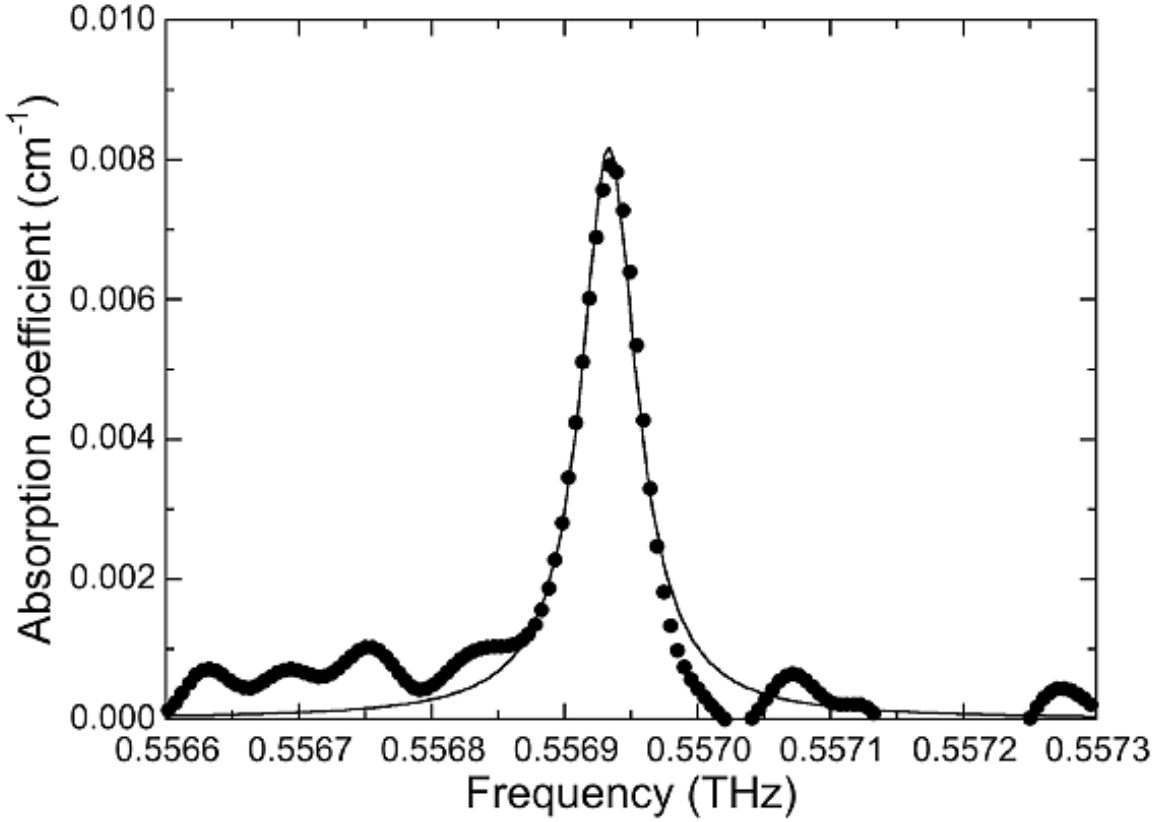


Fig. 3.6. Water absorption spectrum of rotational transition 1_{10}-1_{01} at 0.557 THz (total pressure = 1 kPa).

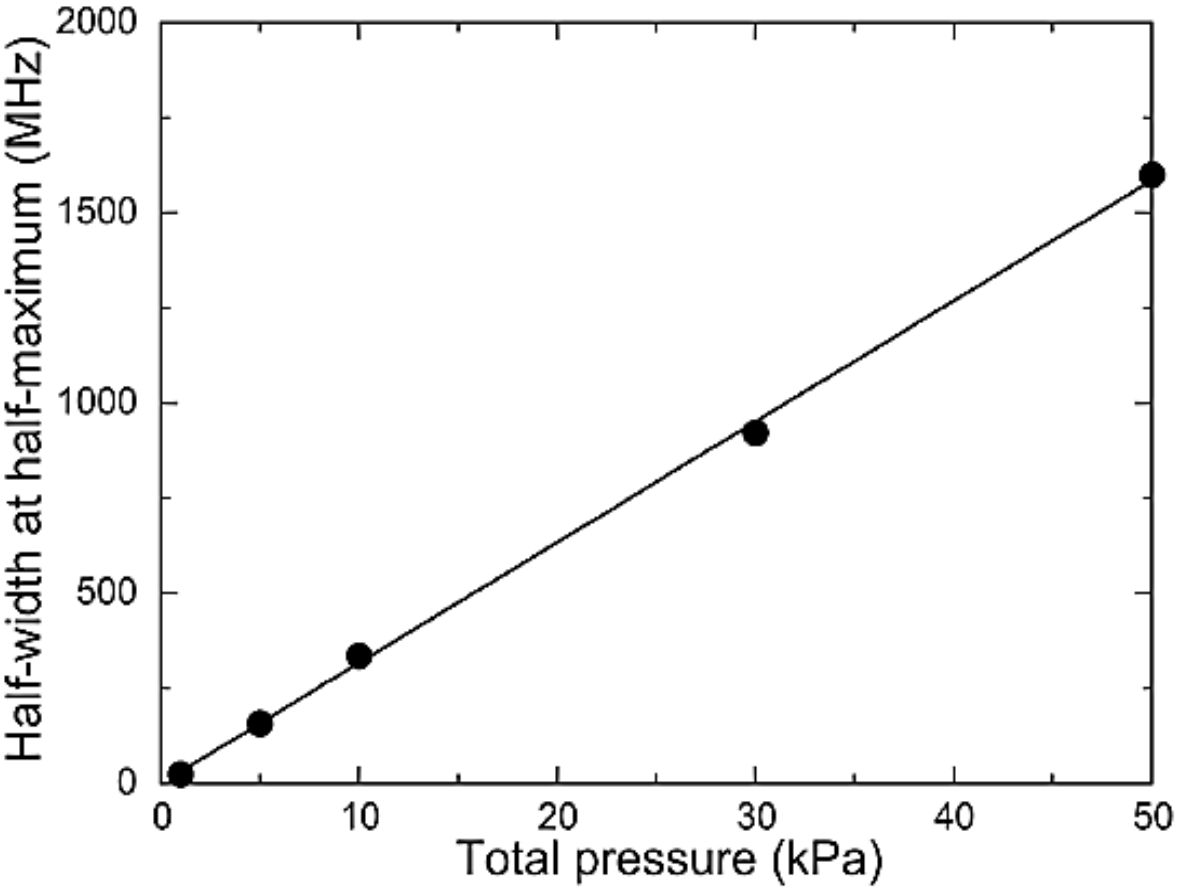


Fig.3.7. Pressure broadening of 0.557 THz water line as a function of total pressure.

3.5　低圧アセトニトリル・ガスの分光

次に，複数の吸収線計測に対する本手法の有用性を評価するため，VOC ガスの 1 つであるアセトニトリル(Acetonitrile, CH_3CN)・ガスの低圧分光計測を行った．アセトニトリルは有機溶媒の一種で，多くの有機化合物を溶解し，一部の無機化合物も溶解できる．農薬や医薬を合成時に溶媒として広く利用される．対称コマ型分子であるアセトニトリルの回転遷移による吸収線は次の式で表される．

$$\nu = 2B(J+1) - 2D_{JK}K^2(J+1) \tag{3.7}$$

ここで，B は対称軸周りの回転に対する回転係数，J と K は回転量子数，D_{JK} は分子回転による遠心力に関係する遠心力歪定数である．D_{JK} は係数 B に比べて非常に小さいので，回転遷移による吸収線群は主にアセトニトリルの回転係数 B(=9.4GHz)の 2 倍(=18.4GHz)で等間隔に現れる[25]．また，式 3.7 の第 2 項の影響で，2B 間隔で現れる吸収線群は，遠心力歪定数 D_{JK} によって内部に超微細なスペクトル構造を有する．これまでは, 広帯域の THz-TDS を用いて広いスペクトル帯域で 2B 間隔の吸収線群を観測し[26]，遠心力歪定数 D_{JK} による超微細なスペクトル構造に対しては高分解能の CW-THz 分光を用いて観測していた[8]．ここでは，ASOPS-THz-TDS の広い周波数ダイナミックレンジを活かして，同時に両方のスペクトル構造を観測することを試みた．Fig. 3.8 は, アセトニトリル・ガスを 700Pa でガスセルに封入した状態で取得した THz 時間波形を示す．アセトニトリル・ガスを透過した後の時間波形には，メイン・パルスのあとに等間隔に複数のパルスが観測されている. これは THz 波で励起されたアセトニトリル分子からの自由誘導減衰 (Free induction decay, FID) によって放射される電磁波である．FID 信号が現れる原因は，THz パルスでアセトニトリル分子が基底状態から同時に多数励起され，励起された分子は THz パルス透過直後，一斉に FID 信号を放射する．多数の回転遷移により放射された FID 信号が，アセトニトリルの回転係数の逆数で，コヒーレントに重なって Fig.3.8 を示すような多数のパルス列として観測される[27].

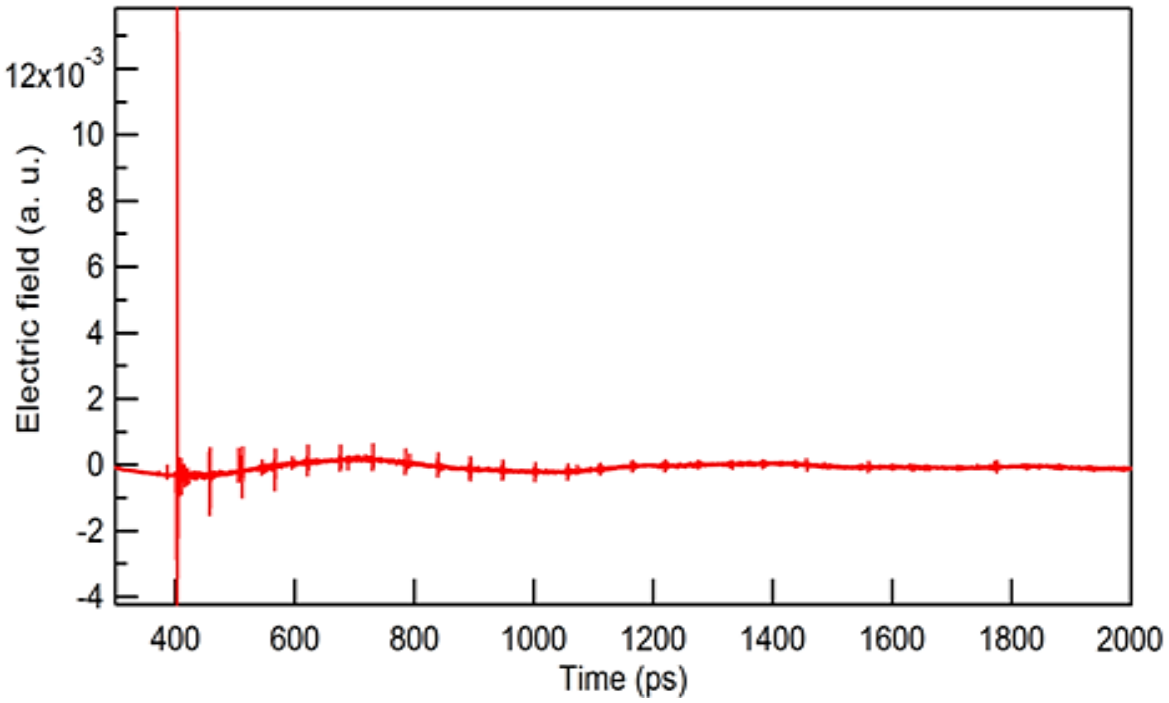


Fig. 3.8. Temporal waveform of pulsed THz radiation after passing through a gas cell filled with CH_3CN at 700Pa.

Fig. 3.9 は，ガスセルに封入されたアセトニトリル・ガス（40Pa）を通過した後の振幅スペクトルである．回転遷移による吸収線群が，等間隔で 0.3 から 0.9THz に分布している様子が確認できる．Fig. 3.10(a) は，0.6THz から 0.7THz の領域における吸収スペクトルを示している．6 本の吸収線群の間隔は，アセトニトリルの回転係数 B の 2 倍 (=18.4GHz) とよく一致している．Fig. 3.10(b) は，吸収線群内部の微細スペクトル構造を確認するため，*J=35→J=34* の回転遷移付近の周波数スケール(0.64THz)を拡大したものである．また，それぞれの吸収線における中心周波数を評価するため，ローレンツ関数でマルチピークフィッティングした結果は黒線で，NASA データベースの値[17]は赤線で示す． Table.3.1 は実験結果と NASA データベースの値を比較した結果をまとめたものである．NASA データベースを基準とした場合，それぞれの吸収線の中心周波数が一致していることから，本手法によって高いスペクトル確度(6.2×10^{-6})が可能である．

一方，グラフの縦軸である吸光度の正確性は，定量分析における重要であると言える．ここで，*J*＝*35*→*J=34* で現れた吸収線を用いて，NASA データベースの吸収線強度との比較するを行った（Fig. 3.10(b)，右軸参照）．吸光度の大きな吸収線に対して吸収強度はデータベース値とほぼ一致しているが吸光度の小さな吸収線では測定 SN 比の制限によりエラーが大きくなっている．

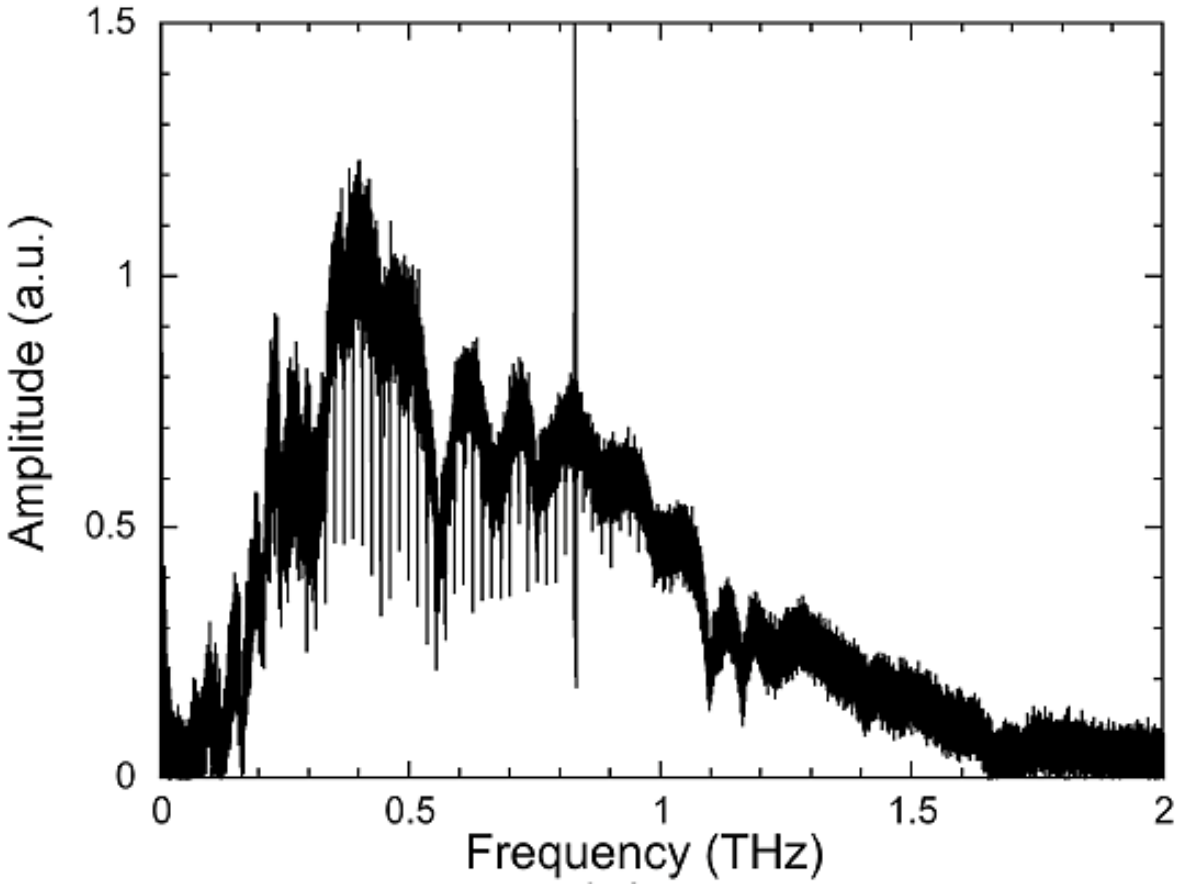
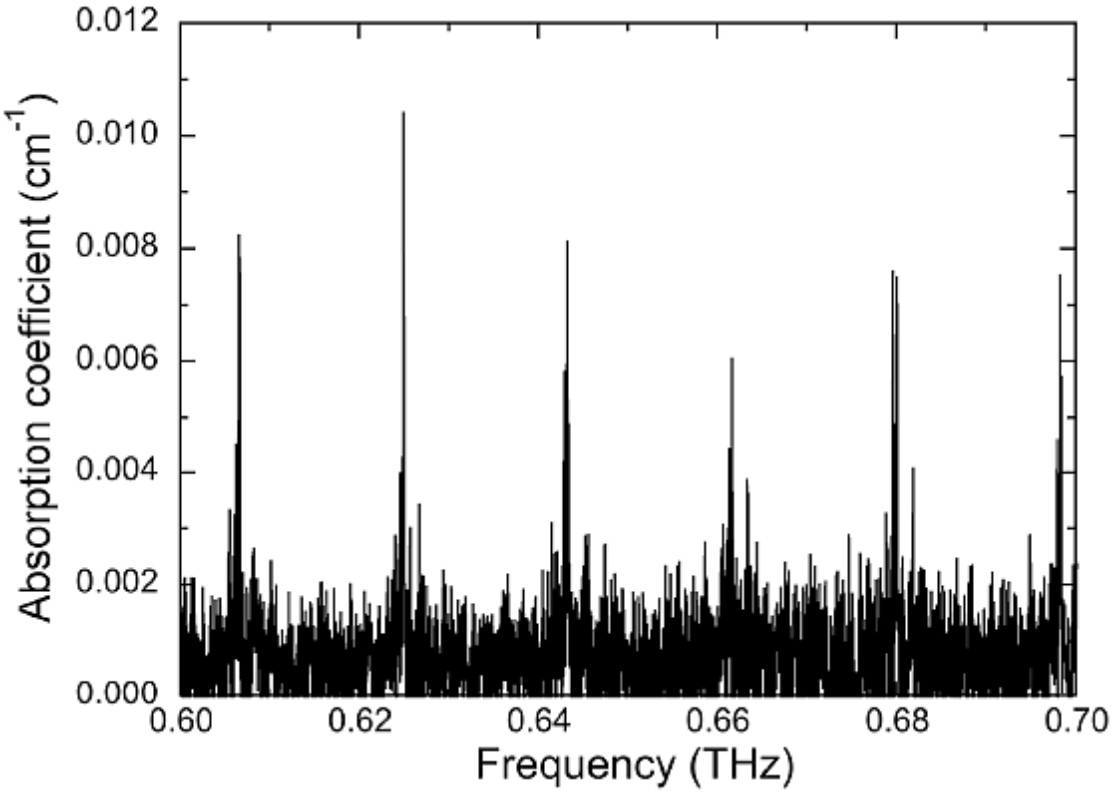
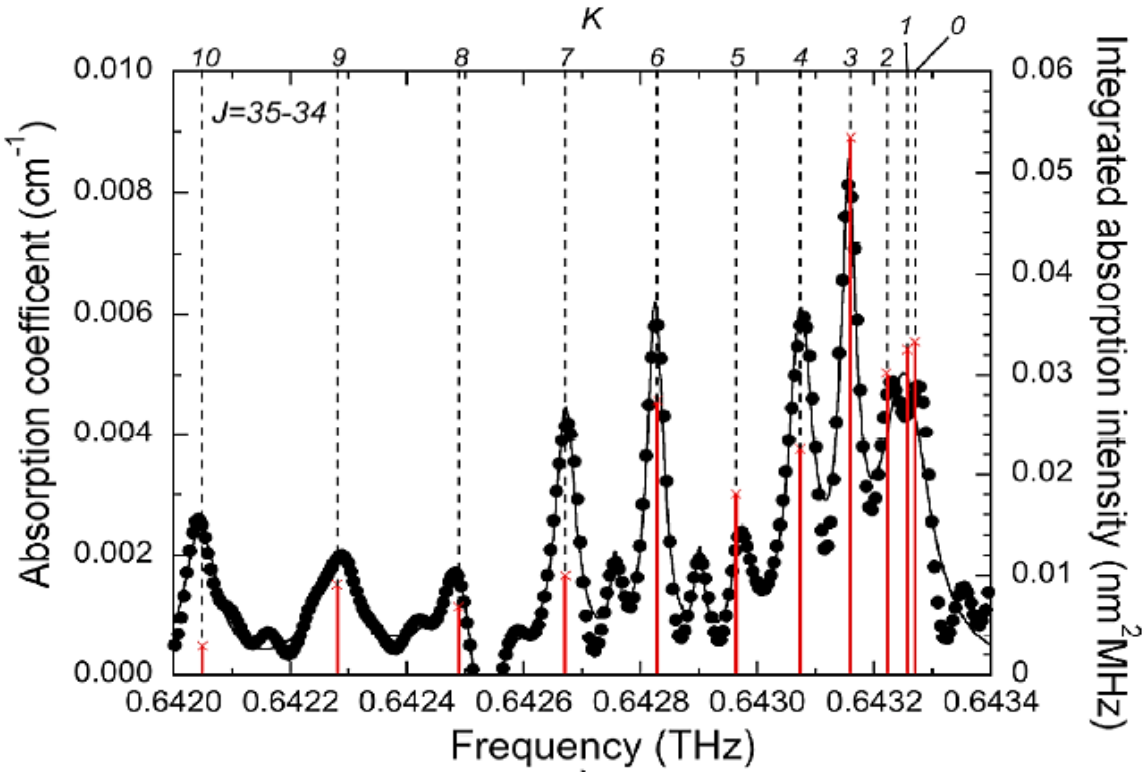


Fig. 3.9. Amplitude spectrum of pulsed THz radiation after passing through a gas cell filled with CH_3CN at 40 Pa.



(a)



(b)

Fig. 3.10. (a) Absorption spectrum of CH_3CN between 0.6 and 0.7 THz, and (b) expanded absorption spectrum around 0.65 THz.

Table 3.1. Comparison of CH_3CN absorption line positions as reported in the NASA database and obtained using ASOPS-THz-TDS in this work.

J	K	NASA database (THz)	Experimental value (THz)	Discrepancy (THz)
	10	0.6420494787	0.642046	4
	9	0.6422807216	0.642281	0
	8	0.6424878727	0.642483	5
	7	0.6426708497	0.642673	3
	6	0.6428295793	0.642825	5
35-34	5	0.6429639978	0.642974	10
	4	0.6430740510	0.643075	1
	3	0.6431596942	0.643156	4
	2	0.6432208928	Not assigned	-
	1	0.6432576220	Not assigned	-
	0	0.6432698667	Not assigned	-
		(Mean)±(standard deviation)		4±3

議論

今回構築した ASOPS-THz-TDS では，スペクトル帯域は Fig. 3.9 に示すように 1.2THz ぐらいに制限されており，他グループの ASOPS-THz-TDS[27]と比較すると，スペクトル帯域が狭い．スペクトル帯域の限界は，時間領域におけるサンプリング間隔 S によって決まり(詳細は 3.1 節に参照)，今回の実験条件 (f_1 = 56,124,000 Hz, f_2 = 56,124,005 Hz，Δf=5Hz，カレントプリアンプの帯域:100kHz)で計算すると，サンプリング間隔は 0.89ps である．このサンプリング間隔における測定可能な周波数レンジは 1.2THz の程度，Fig. 3.9 に示すのスペクトル帯域と一致している．また，実際のスペクトル分解能は 2 台レーザーのモード同期周波数の安定性によって制限される．Rb 原子時計と位相同期安定化制御により，本装置におけるタイミングジッターは 300fs 以下であることを確認しており[28]，スペクトル分解能への影響は 0.9kHz 程度と考えられる．他グループの ASOPS-THz-TDS の 0.2MHz に比べて，本手法によりスペクトル分解能の向上が成功したと考えられる．また，ASOPS-THz-TDS のスペクトル確度は時間拡大率により制限される．今回の実験条件から有効確度は 10^{-6} までに制限される．しかし，Fig. 3.6 に示すようなスペクトル強度の変動によるフィッティングの誤差が現れるので，実際に計算したスペクトル確度は 6.2×10^{-6} になった．

まとめ

水蒸気の圧力広がり係数の実験において，スペクトル分解能がレーザー・モード同期周波数(56.1MHz)と同等であることを確認した．また，ASOPS-THz-TDS の広いダイナミックレンジを有効利用することにより，アセトニトリルに特徴的な *2B* 間隔の吸収線群とその内部の微細構造を同時計測することに成功した．さらに，レーザー制御を介して，マイクロ周波数標準にトレーサブルな周波数スケールを利用することにより，高精度スペクトルを得ることにも成功した．但し，VOC ガスや各種気体分子の圧力拡がりは数 MHz オーダーであるので，更なる高分解能化が望まれる．

第４章　THz コム分光法

前章の ASOPS-THz-TDS を用いることにより，スペクトル分解能をモード同期周波数（56MHz）と同等なレベルまで向上することが可能になった．しかし，低圧ガス分子の圧力拡がりが数 MHz オーダーであることを考えると，更にスペクトル分解能を向上することが望まれる．そこで，本章では，『光周波数の物差し』として可視・近赤外領域の分光・周波数計測において革命的進展をもたらし 2005 年ノーベル物理学賞に結実した『光コム』の概念を THz 領域に導入することにより，THz 分光の更なる高性能化を試みた．

4. 1　光周波数コムと THz コム

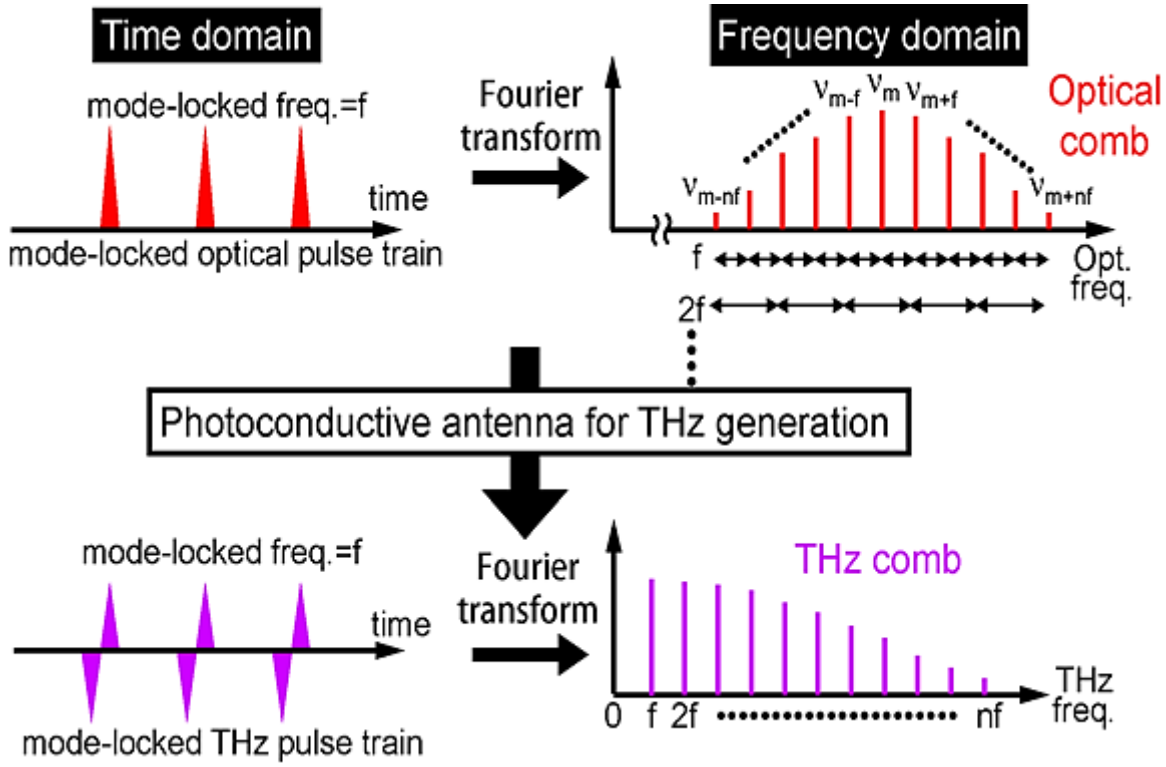


Fig. 4.1. The relationship of optical frequency comb and THz frequency comb.

Fig. 4.1 は光コムと THz コムの時間領域及び周波数領域の振る舞いを示している．フェムト秒モード同期レーザー光は，時間領域で等間隔なパルス周期の光パルス列を示す．これをフーリエ変換をすることで得られる光スペクトル領域では，あるオフセ

ット周波数を中心として多数の安定な光周波数モード列がモード同期周波数の間隔で規則的に櫛の歯状で並んだ超離散マルチスペクトル構造を示す．このようなスペクトル構造を周波数コムと呼び，光領域の周波数コムを光コムと言う．近年，光コムを『光周波数の物差し』として用いた研究が非常に注目されており，2005 年にはノーベル物理学賞を受賞した．一方，この光コムを光伝導アンテナあるい非線形光学結晶に入射すると，コム間隔を一定に保ったまま，周波数コムが THz 領域までダウンスケーリングされ，THz コムが生成される．この THz コムには，広帯域周波数選択性，高いスペクトル純度，周波数逓倍機能といった特徴があるので，原子時計を基準としてモード同期周波数を安定化制御すれば，THz コムを THz 分光計測における超精密周波数目盛りとして利用できる[29].

しかし，従来の機械式時間遅延走査を用いた THz-TDS では，単一 THz パルスの電場時間波形を取得するので，そのフーリエ変換によって得られるスペクトルは連続スペクトルとなる (Fig.4.2 (a), (b)参照). もし，測定時間窓をパルス周期以上に拡大し，THz パルス列の電場時間波形を取得することが出来れば，そのフーリエ変換によって THz コム・スペクトルを観測することができる(Fig. 4.2 (c), (d)参照). しかし，従来 THz-TDS では，時間遅延ステージの長さの制限から，このような THz パルス列の電場時間波形を取得することは不可能である．そこで， ASOPS-THz-TDS の非機械式時間遅延走査により測定時間窓の制限が無くなることに着目した時間窓拡張式 ASOPS-THz-TDS を開発し，VOC ガス分析への応用を行った.

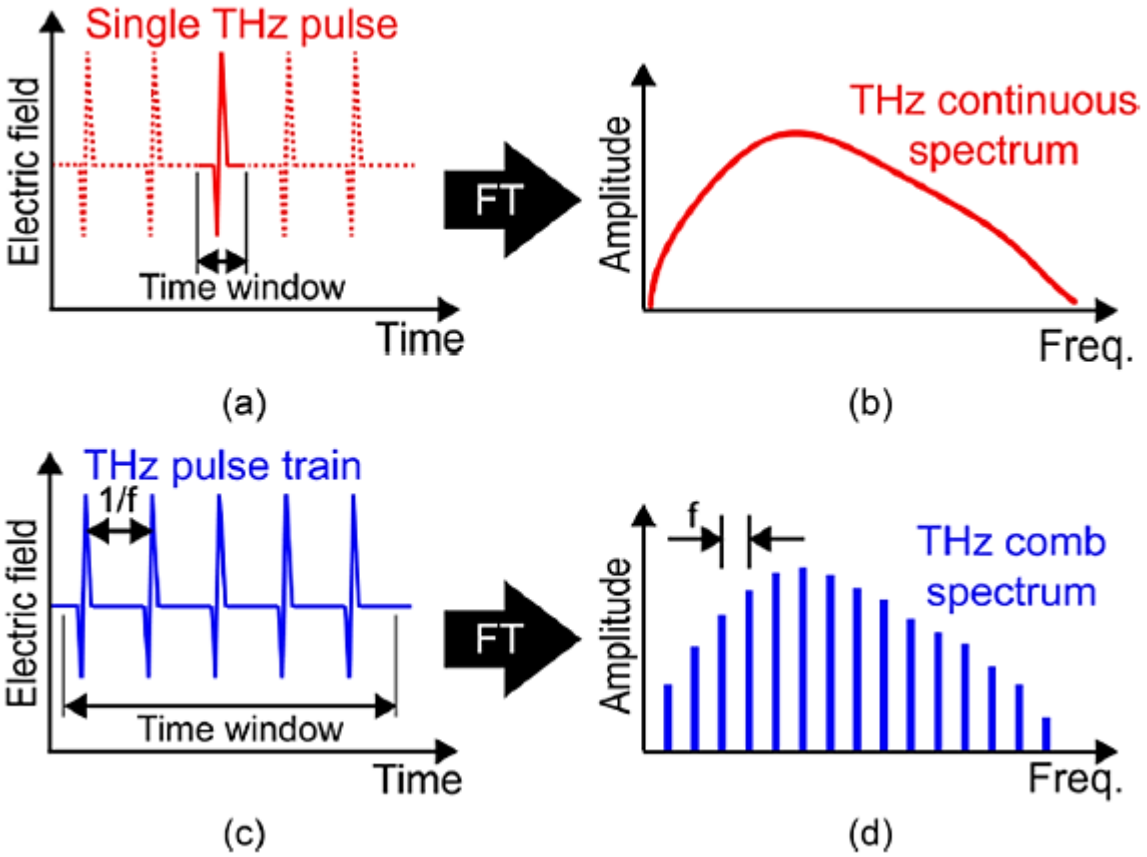


Fig. 4.2. (a) Temporal waveform of single THz pulse and (b) corresponding THz continuous spectrum. (c) Temporal waveform of THz pulse train and (d) corresponding THz comb spectrum.

4. 2　実験装置

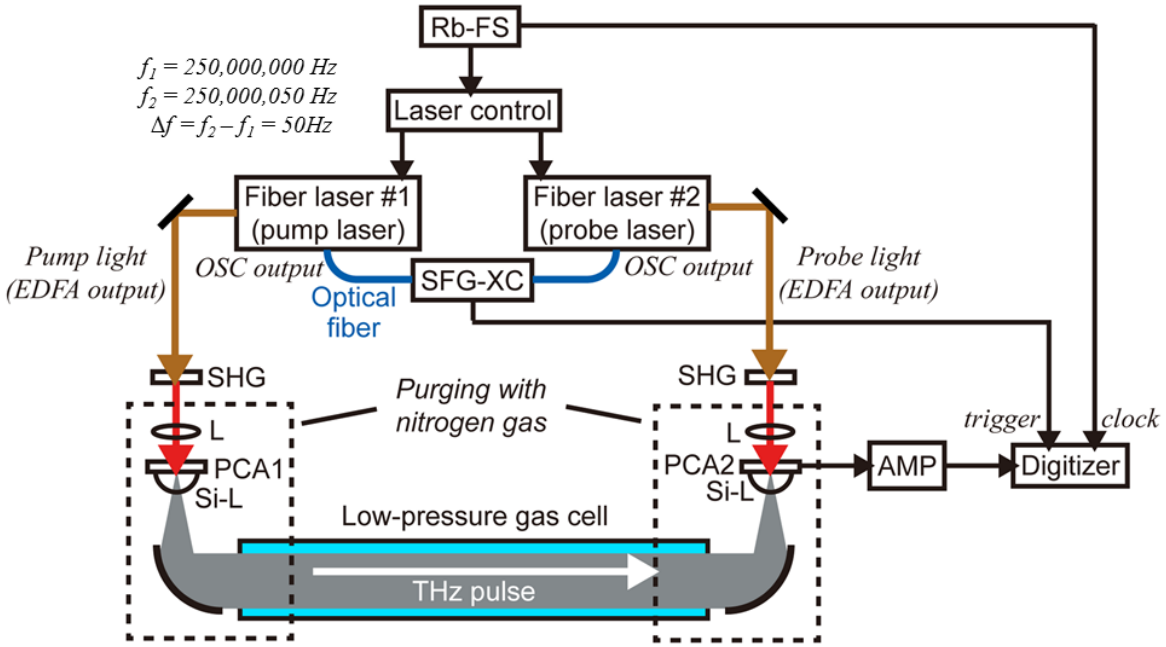


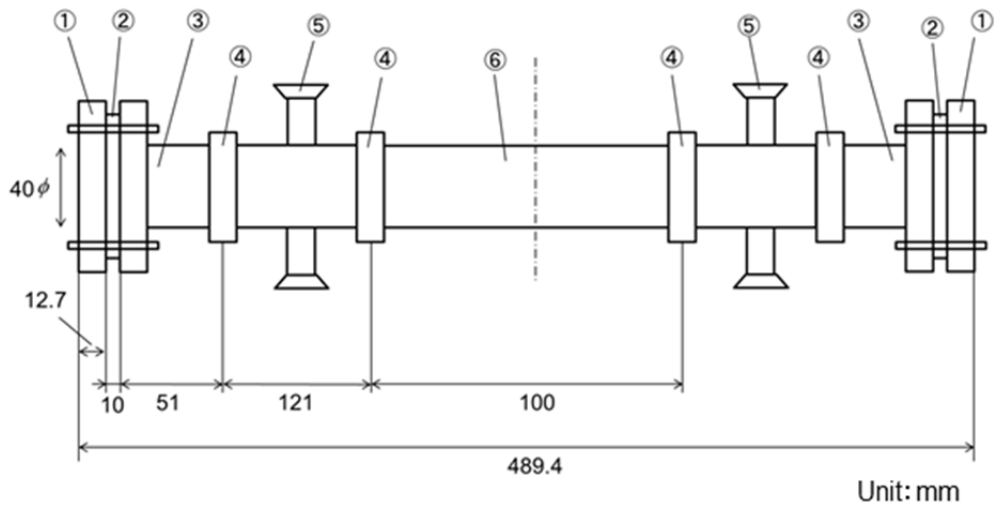
Fig. 4.3. Experimental setup.

Fig.4.3 に実験装置の構成図を示す．ここでは、モード同期周波数 250MHz のフェムト秒ファイバーレーザーオシレーター (Menlo Systems 社 M-Comb，波長：1550nm，パルス幅：50fs，モード同期周波数：250MHz，平均パワー：80mW) を用い，このオシレーター出力をエルビウム添加光ファイバー増幅器 (Menlo System 社 P250-CWPM，パルス幅：50fs，平均パワー：550mW) によって増幅して用いる．レーザーのモード同期周波数は PLL 制御系を用いて Rb 原子時計に位相同期するように安定化制御されている．

THz 発生及び検出にはダイポール型 LT-GaAs 光伝導アンテナ(PCA)を用いている．LT-GaAs-PCA はバンドギャップエネルギーの関係から波長 840nm 以下のレーザー光を入れる必要がある．そこでファイバレーザーからの出力光を非線形光学結晶である BBO 結晶(β-BaB_2O_4)を用いて波長変換し，波長 775 nm の第二高調波(Second Harmonic Generation, SHG)を発生させ， PCA に入射する． 発生用 PCA に 19mW， 検出用 PCA

に 8mW をそれぞれ入射した． 発生用 PCA にはバイアス電圧 20V を印加，自由空間に放射された THz パルスは放物面鏡ペアを介して検出用 PCA へと入射する．検出用 PCA で検出される電流はカレントプリアンプで増幅され， 高速デジタイザで測定する． 高速デジタイザもレーザーと同様に Rb 原子時計をタイムベースに用いている．またそれぞれのレーザーからの出力光の一部を用いて相互相関信号(Sum frequency Generation，SFG)を発生させ， 計測の時間原点として用いる．

4.2.1 低圧ガスセルの作成



No.	Component	Standard	Quantity
①	Bored Flange	VF40 40A	2
②	White polyethylene	74ϕ, t = 10	2
③	Flange nipple	NW40/VG40	2
④	Wingnut clamp	NW40	4
⑤	Reducer cross	NW40/25	2
⑥	Nipple	NW40	1
⑦	Centering SUS/VITON	NW40	4
⑧	O-ring	VF40	2

Fig. 4.4. The layout of low-pressure gas cell.

ガス分析における検出感度を上げるため，より長い伝播光路長が必要とされる．ここで, 真空配管部品を用いて低圧ガスセルの作成を行った. ガスセルの窓材には, THz 帯域における吸収が小さいホワイトポリエチレン(厚さ:10mm)を窓材として用いた. Fig. 4.4. に示した詳細な設計図(単位：mm)通り，全長：500mm，直径：40mm の低圧ガスセルを作成した(達成可能最低圧力：0.2Pa，リーク：0.98Pa/hr). 低圧ガス分光の全体実験装置図は Fig. 4.5 示すように，(a) ガスセル本体，(b)サンプルガス流入部，(c) 圧力ゲージ (Baratron type 628B, 628D, MKS 社製)の 三つの部分から構築されている．ガスセル内は PFEIFFER 社製，高速真空ポンプ (HiCube 80 Eco) によって真空にされ，2 つの圧力ゲージ (高圧と低圧用) 及びコントローラー (PDR2000) によってガスセル内の圧力をモニタリングする．真空ポンプは一度止めると，ガスセル内に空気や不純物が入ってしまい，計測結果に影響に与えることになるので，常時運転させ，ガスセル内をクリーニングしておくことが望ましい．実際に計測を行う際は，計測気体を流入する前に真空ポンプでガスセル内の空気を抜き，真空にしたあと，流量バルブによって計測気体の封入量を調整し, 圧力を調整する．最終的にすべての流量バルブを閉じることにより，ガスセル内を完全に封じ切る．また，ガスセル内の圧力は圧力ゲージ (計測可能圧力範囲：0.2Pa～133kPa) によってモニタリングされ，低圧ガス分光の計測を行う.

全体の実験装置の写真は Fig. 4.6 に示す．THz 光路上に作成したガスセルを設置し, ガスセル外の大気中の水蒸気による THz 波の吸収を防ぐため, 光伝導アンテナからガスセルまでの THz 波の光路をアクリル板で囲い, 計測前に窒素パージする. 大気中水蒸気による吸収線が完全に消えた後，計測を行う.

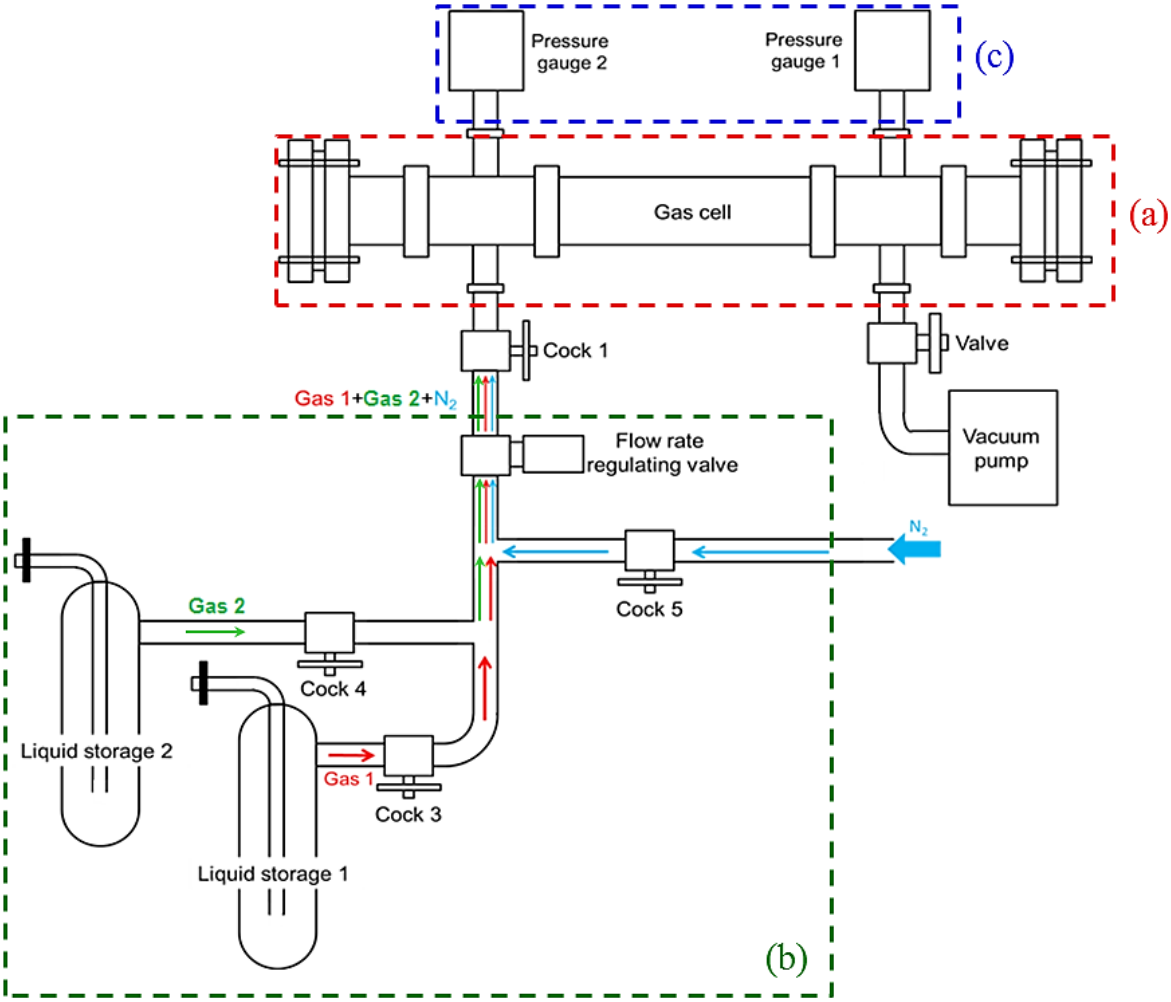


Fig. 4.5. The layout of low-pressure gas spectroscopy experimental setup. (a) Gas cell, (b) gas sample, (c) pressure gauge.

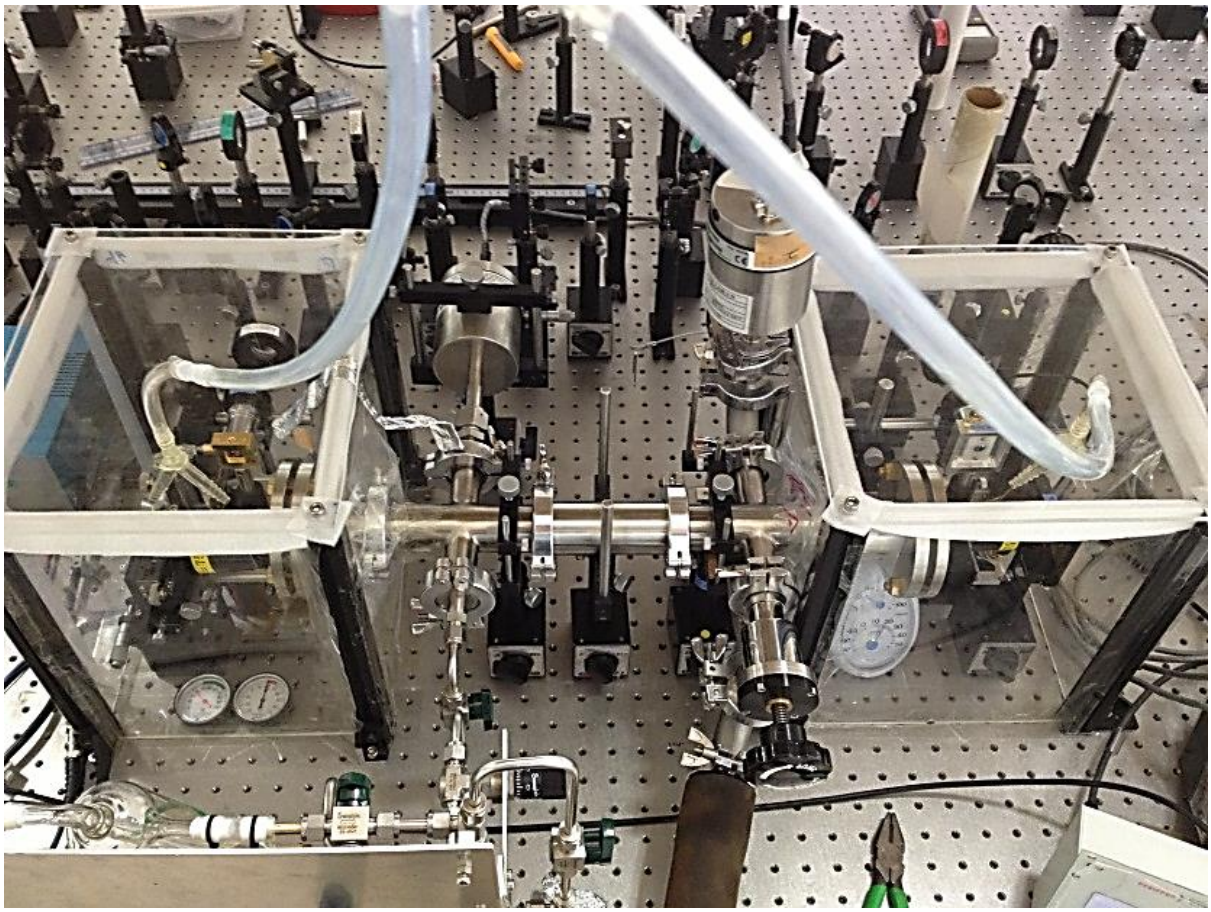


Fig. 4.6. Photograph of experimental setup.

4.3　基本特性評価

THz パルス列の電場時間波形を取得するため，デジタイサーをサンプリングレート：2MS/s，サンプリング点数：400,000 点，測定時間窓を 10 周期(= 0.2s)に設定して計測を行った．2 台のレーザーの差周波は 50Hz の場合，この測定条件下に得られる測定時間は 40ns，時間領域におけるサンプリング間隔は 100fs である．

Fig. 4.7 はこの測定条件で取得した電場時間波形を示しており，パルス周期 4ns で 10 連の THz パルス列が確認できる．従来の THz-TDS で同様な時間波形を取得するためには，6 メートルに及ぶ機械式時間遅延走査が必要になる． Fig. 4.8 は，1 番目の THz パルスのメインピーク付近（1505ps～1520ps）を拡大した電場時間波形であり，サブピコ秒オーダーの詳細な THz 電場の時間変化が確認できる．

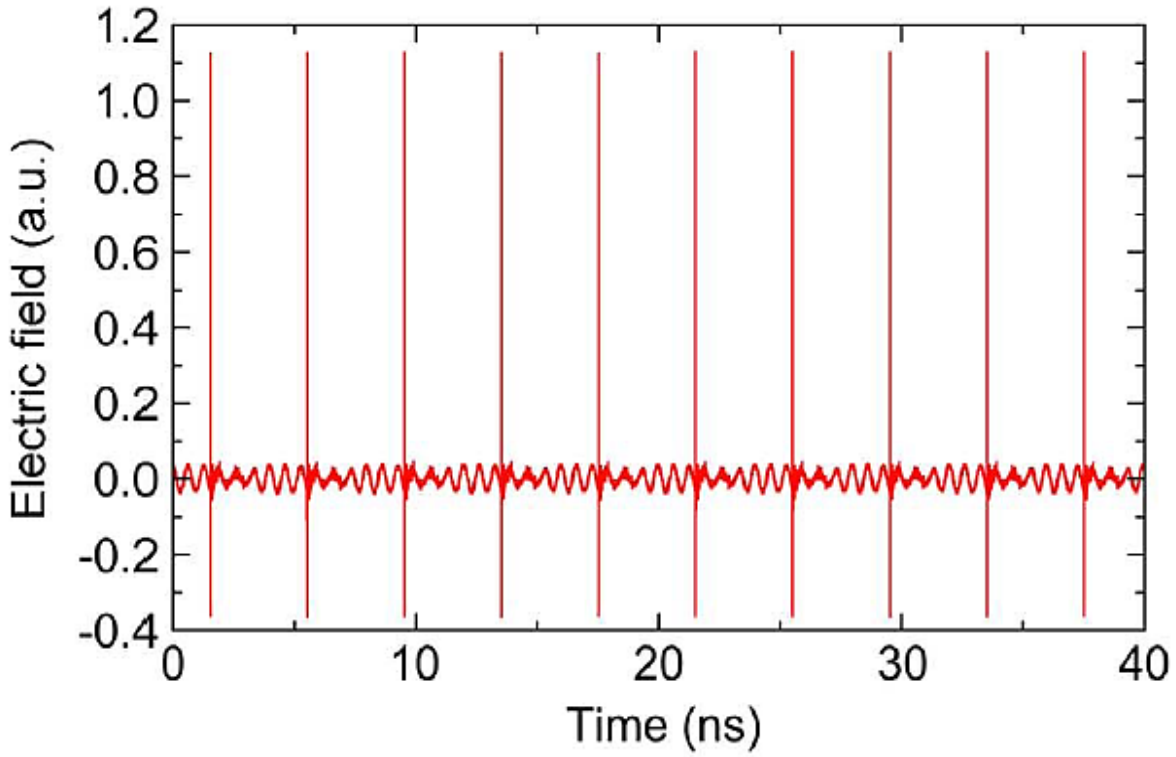


Fig. 4.7. Temporal waveform of 10 consecutive THz pulses (time window = 40ns).

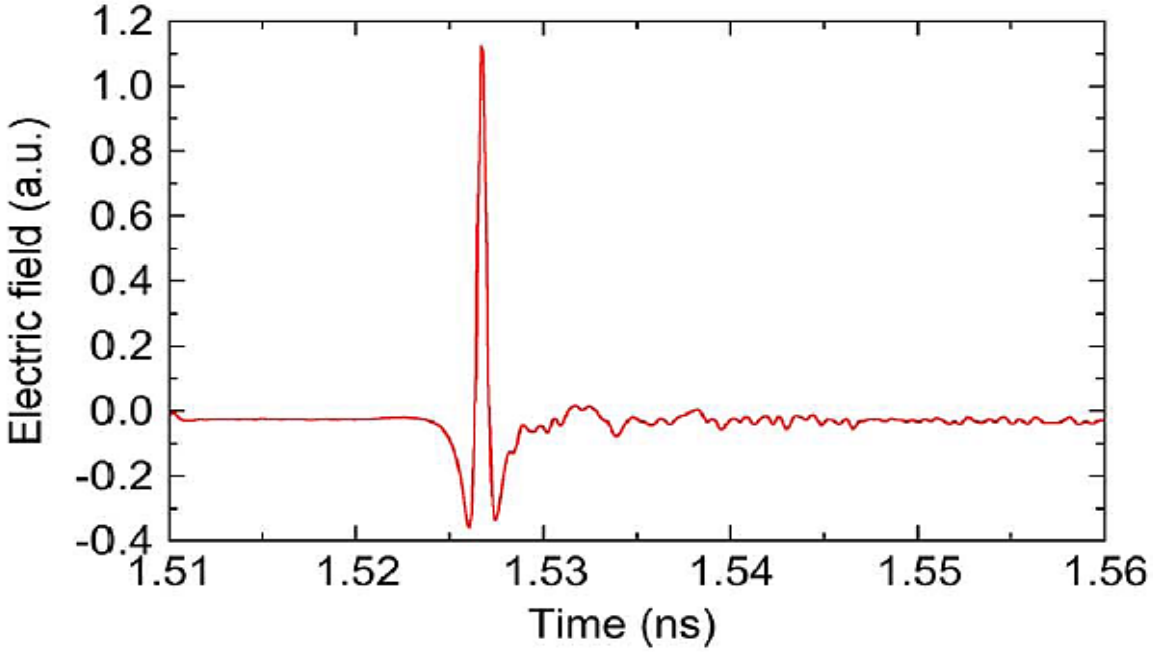
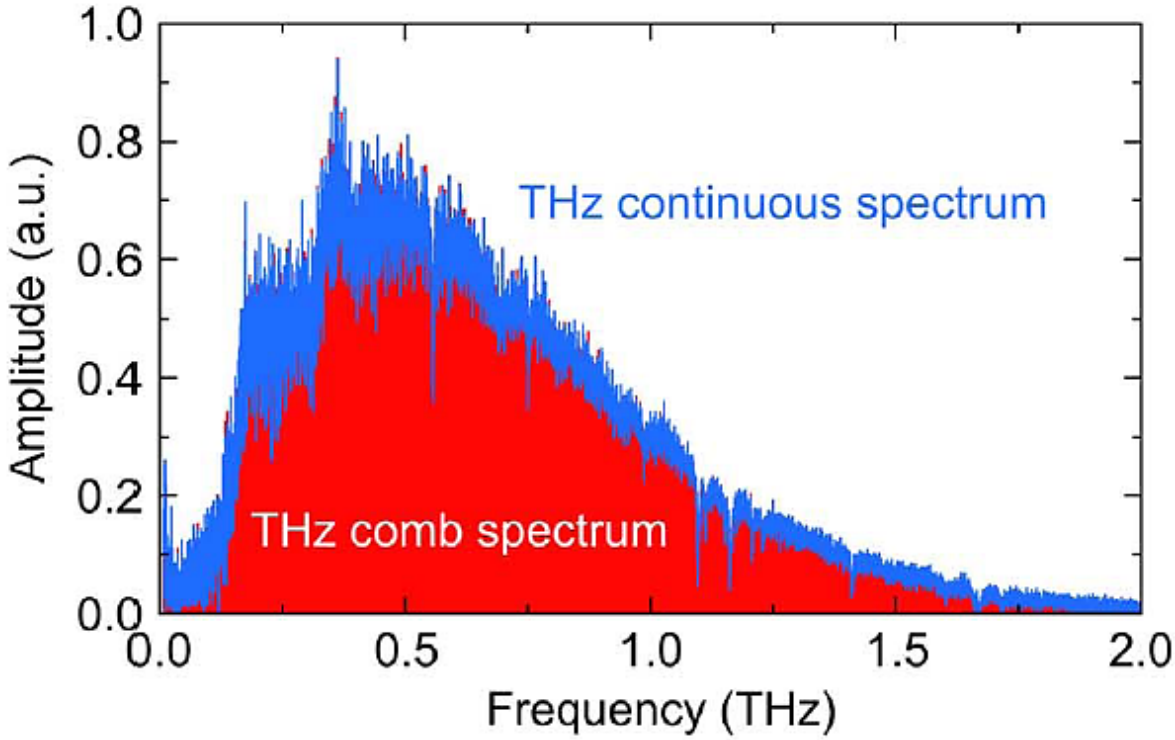
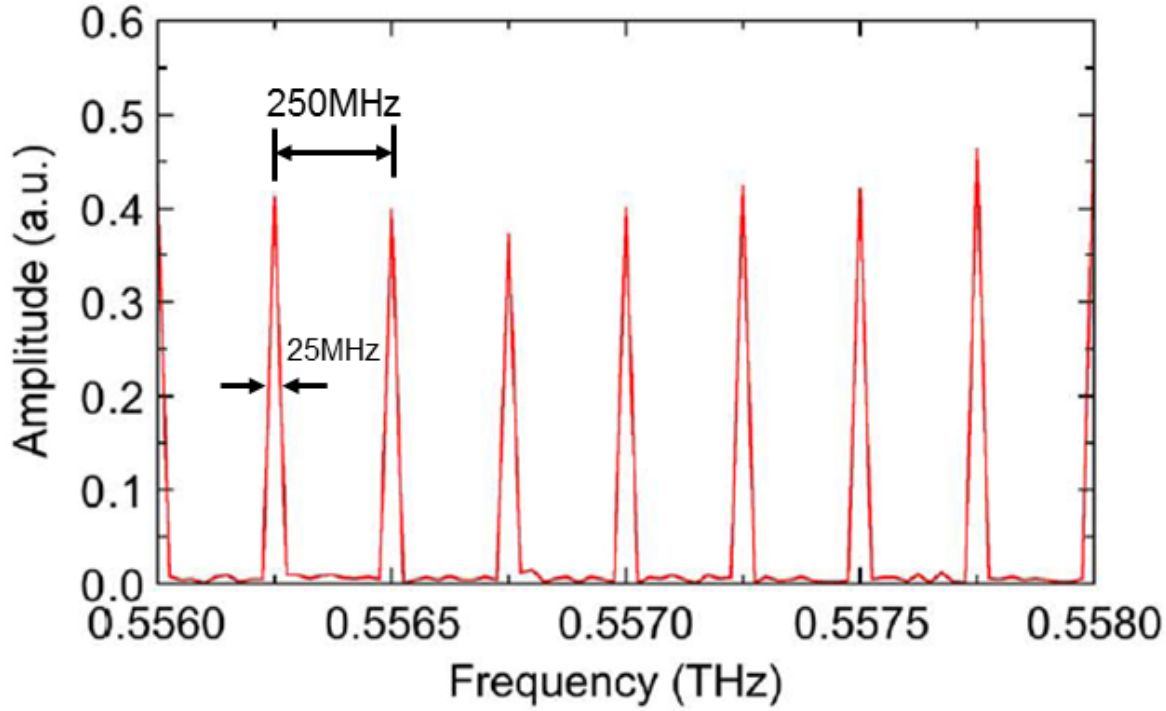


Fig. 4.8. The first THz pulse of 10 consecutive THz pulses (time window = 50ps).

次に，Fig. 4.7 の 10 連 THz パルス列の電場時間波形をフーリエ変換することによって取得した振幅スペクトル（赤色）が Fig. 4.9(a) である．スペクトル波形の内部がベタに塗り潰されているのは，実際には数千本にも及ぶ周波数モード列がモード同期周波数間隔で整然と分布しているからである．比較のため，単一 THz パルスの電場時間波形（測定時間窓=4ns）をフーリエ変換することによって得られた THz 連続スペクトル（青色）も Fig. 4.9(a) に示す．THz コムのスペクトル包絡線（赤色）と THz 連続スペクトル（青色）の形状は良く一致しており，このことはレーザー間及びパルス間におけるタイミング・ジッターの影響なく，THz パルス列の電場時間波形を精度良く測定できていることを示している．さらに，THz コム・スペクトルの内部構造を確認するため，0.4THz 付近の周波数レンジを拡大して示したのが Fig. 4.9 (b)である．線幅 25MHz の周波数モード列が，250MHz の周波数間隔で分布している様子が確認できる．周波数間隔はレーザーのモード同期周波数によって決定されており，線幅は測定時間窓の逆数によって決まっている．この THz コムモードを THz スペクトルの周波数マーカーとして利用すると，スペクトル・サンプリング間隔 ＝250MHz，スペクトル分解能=コム線幅=25MHz の THz 周波数物差しとして THz 分光計測に利用できる．



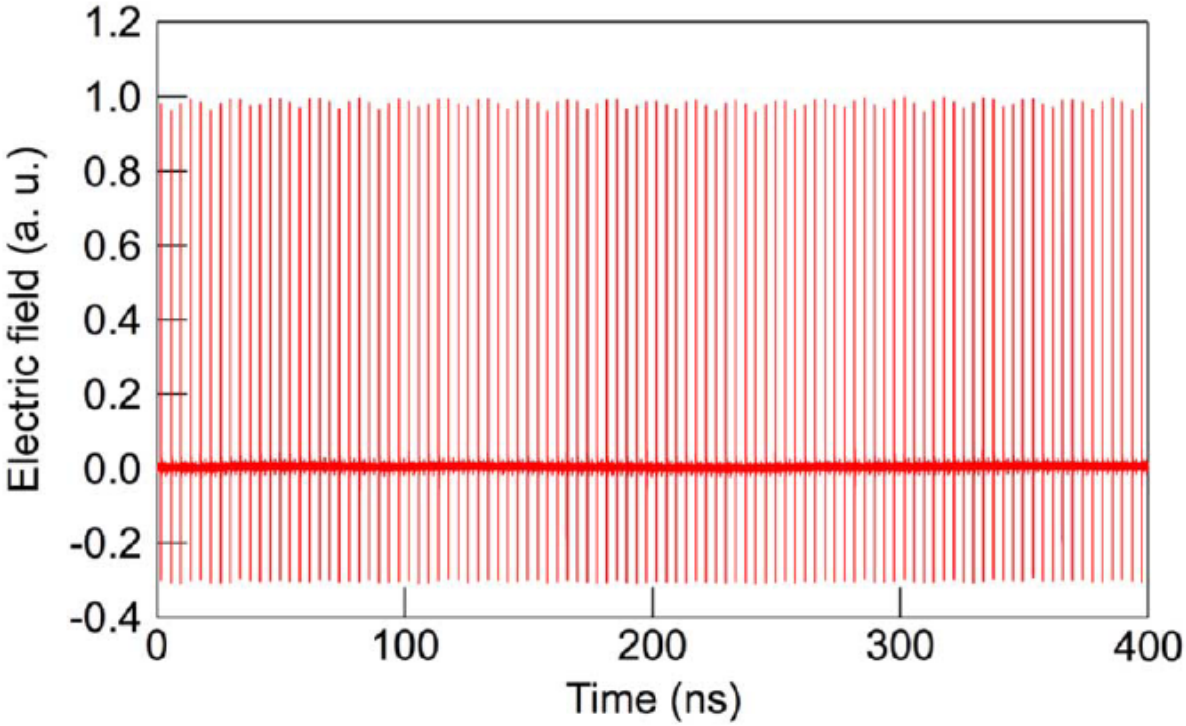
(a)



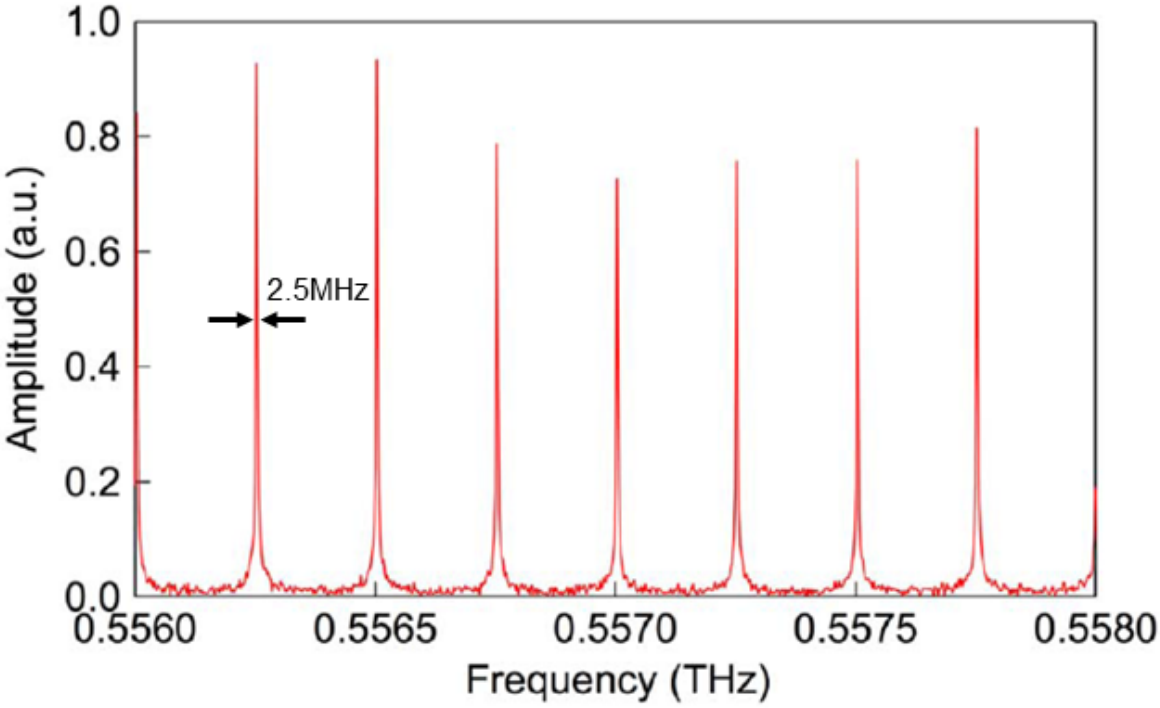
(b)

Fig. 4.9. (a)Comparison of amplitude spectrum between THz comb spectrum and THz continuous spectrum. (b) Amplitude spectrum of THz comb mode around 0.557 THz.

前述の ASOPS-THz-TDS では，スペクトル分解能がモード同期周波数によって制限されていたのに対して，THz コム分光法のスペクトル分解能は各コム・モードの線幅によって制限される．更にスペクトル分解能を向上させるため，測定時間窓を 100 周期 (400ns, 積算回数：5000 回，計測時間：10000s) に設定して測定した 100 連 THz パルス列の電場時間波形を Fig. 4.10 (a) に示す．この測定時間窓は，従来の機械式時間遅延ステージを用いた場合，60 メートルの機械式時間遅延走査に相当しており，現実的にこのような波形を取得するのは不可能である．フーリェ変換した THz コム・スペクトルは Fig. 4.10(b) に示すように，更に狭い線幅 2.5MHz の周波数モード列が確認てきる．



(a)

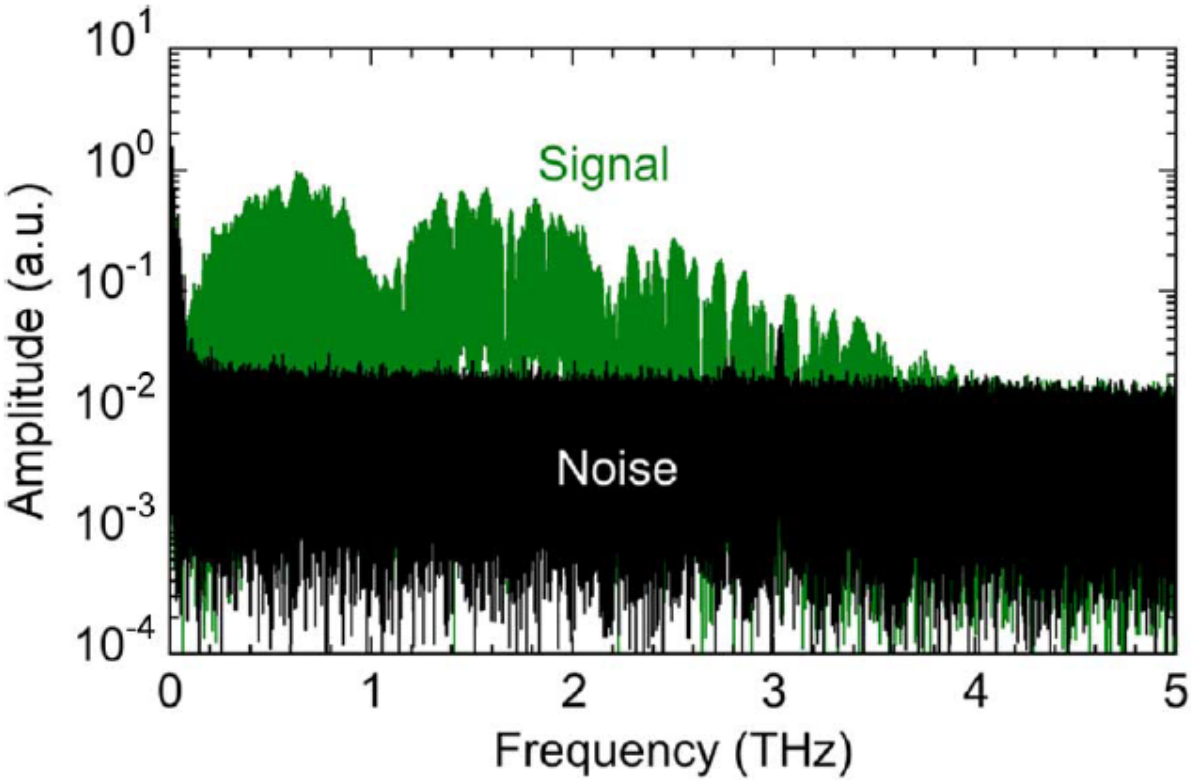


(b)

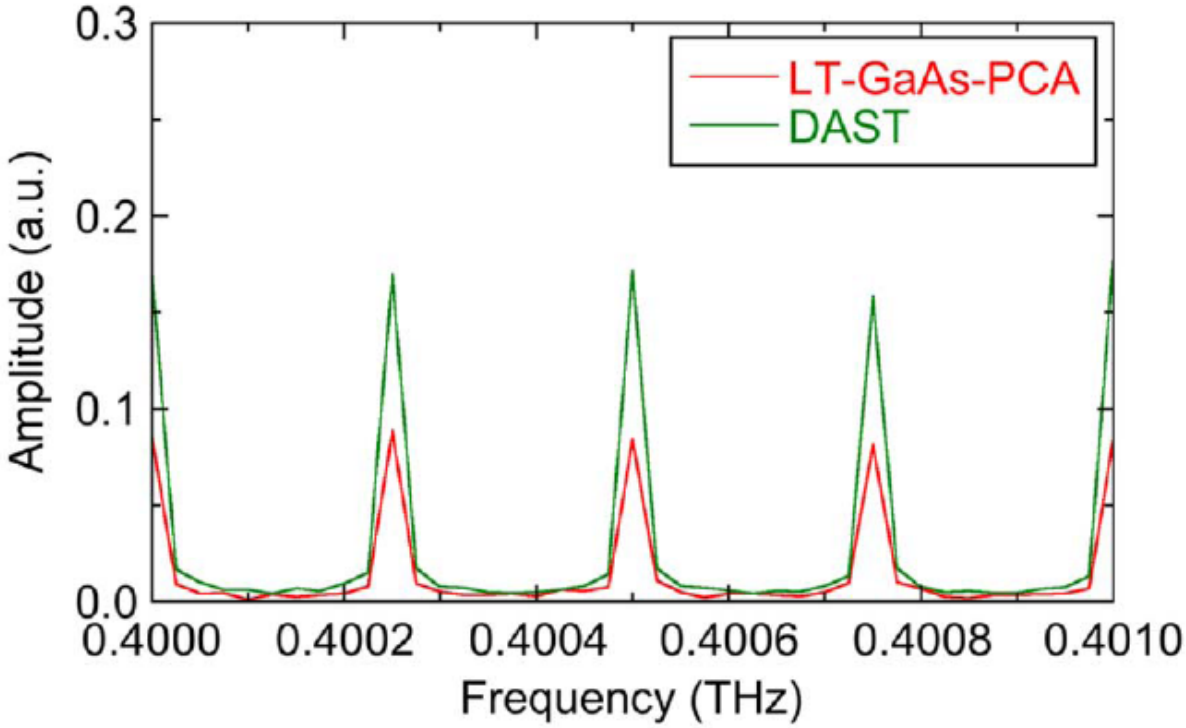
Fig. 4.10. (a) Temporal waveform of electric field in 100 consecutive THz pulses (time window = 400ns). (b) Amplitude spectrum of THz comb mode around 0.557 THz.

4.4 DAST 結晶による THz コム・スペクトルの広帯域化

これまでの THz 波発生及び検出では，ダイポール型 LT-GaAs-PCA を用いて計測を行ったが， スペクトル帯域は 2THz 程度に制限されていた． THz 分光計測をより幅広い分野に応用するためには更なるスペクトル帯域の拡大が望まれる．そこで，1.5μm 帯で広帯域な THz 波を発生可能な有機非線形光学結晶の DAST (4-dimethylamino-N-methyl-4-stibazolium tosylate, thickness = 240μm) 結晶 (大阪大学・電気電子情報工学専攻・森研究室より提供)を THz 発生素子に用いることにより, THz スペクトルの広帯域化を行った．ファイバーレーザーからの波長 1.5μm の基本光 500mW をフルパワーで THz 波発生用の DAST 結晶に入射した．DAST 結晶を透過する基本光をホワイトポリエチレンで遮断した後，検出用ダイボール型光伝導アンテナに入射する．Fig. 4.11(a) は差周波Δfを 5Hz に設定し，帯域 100kHz のカレントアンプを用いて測定した THz コム・スペクトルを示す．スペクトル帯域が 4THz 付近まで伸びており, DAST 結晶により広帯域な THz 波の発生に成功したと言える. また, 1.1THz 付近に見られる吸収は DAST 結晶内部のフォノン共鳴吸収であり[31], 2.1THz 付近の吸収は基本光遮断に用いたホワイトポリエチレンによるものである．光伝導アンテナと DAST 結晶を THz 光源として得られた THz コム・スペクトルの比較を Fig. 4.11 (b) に示す．二つの異なる分光装置によって得られた THz コム・モードの周波数位置は精度よく一致していることから，THz コムは普遍的な周波数目盛りを THz スペクトルに与えることが分かる．



(a)



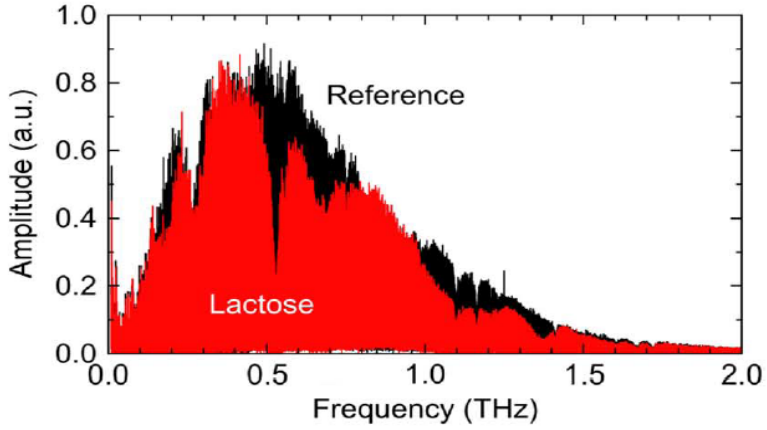
(b)

Fig. 4.11. (a) Amplitude spectrum of THz comb generated by DAST crystal. (b) Spectral comparison of THz comb mode around 0.4005THz generated by LT-GaAS-PCA with one generated by DAST crystal.

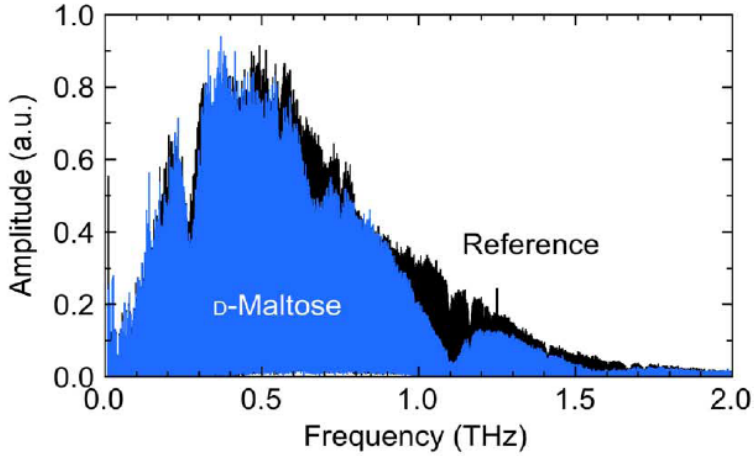
4.5　分光計測への応用

THz コムを用いた分光センシングの有用性を確認するため，ここでは THz 指紋スペクトルを示す糖類および気体分子の分光計測を行った．医薬品や農薬の多くは，各種の結晶構造に由来する特徴的な THz 指紋スペクトルを示す上に, 結晶性変化もスペクトルに敏感に反映されることから, 薬品類の新しい分析手段として THz 分光が期待されている．ここでは，糖類（D-マルトースまたはラクトース）25mg をホワイトポリエチレン粉末 75mg と混合し，錠剤（直径 10mm，厚さ 1mm）にしたものをサンプルに用いた.

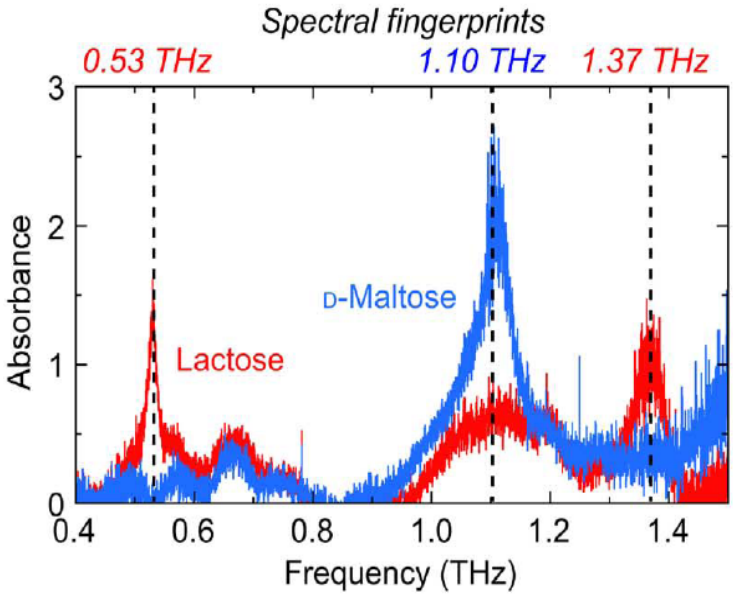
Fig. 4.12 (a) は, ラクトース錠剤および参照錠剤（ホワイトポリエチレン粉末 100mg）を透過後の振幅スペクトルの比較（赤色及び黒色）を示しており，0.5THz 付近と 1.4THz 付近の吸収が確認できる． Fig. 4.12 (b) は，マルトース錠剤を透過後の振幅スペクトル（青色）を示している．比較のため，参照錠剤（ホワイトポリエチレン粉末 100mg）透過後の振幅スペクトル（黒色）も合わせて示している．両者の比較から，1.1THz および 1.6THz 付近に吸収が確認できる．これらから算出した吸収スペクトルを Fig. 4.12 (c) に示す．観測された THz 指紋スペクトルは，先行研究で報告された値[32]と良く一致しており，本手法の有用性を示していると言える． また，本手法の高いスペクトル分解能特性を利用することにより，THz 指紋スペクトルの形状をより繊細に取得することが可能になるので，THz 指紋スペクトルに基づいた物質識別能の向上に貢献すると期待される[33].



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.12. Amplitude spectra of THz come after passing through (a) lactose tablet and (b) D-maltose one. (c) comparison of absorbance spectra between lactose and D-maltose.

次に，低圧状態の水蒸気を用いて，ガス分析における本手法の有用性を評価した．水蒸気は，回転振動遷移に伴う吸収線を THz 領域に示すことが知られているが，ここは 1_{10}→1_{01} 遷移による吸収線（中心周波数 0.556THz 付近）に用いた分光計測を行った．1_{10}→1_{01} 遷移による吸収線の理論圧力線幅は以下の式

$$\Delta\nu = \gamma_{\mathrm{H_2O}} P_{\mathrm{H_2O}} + \gamma_{\mathrm{N_2}} P_{\mathrm{N_2}} \tag{3.1}$$

で与えられる[22, 23]．ここで，γ_{H_2O}は水蒸気自身による圧力広がり係数(= 0.14028MHz/Pa)，γ_{N_2}は窒素による水蒸気の圧力広がり係数(= 0.03186MHz/Pa)，P_{H_2O}，P_{N_2}は水蒸気と窒素の圧力分圧である．水蒸気と窒素の混合気体それぞれの圧力分圧を 0.6kPa および 1.3kPa に設定してガスセル（全長=500 mm，直径=40 mm）に封入する．この圧力条件下における水蒸気の圧力拡がり吸収線幅は 250MHz 程度である．Fig. 4.13 (a) は，振幅スペクトルを示しており，0.557THz 付近にシャープな吸収線が確認できる．観測された吸収線幅は Fig. 4.13(b) に示して通り，予測される圧力拡がり吸収線幅(250MHz)と良く一致している．また，観測された吸収線の中心周波数は 0.556858THz であり，文献値（= 0.556936THz）[17]に比較すると少し誤差が現れた．これは、コムの離散分布により、サンプリング間隔が粗く（=250MHz）なっているためである。

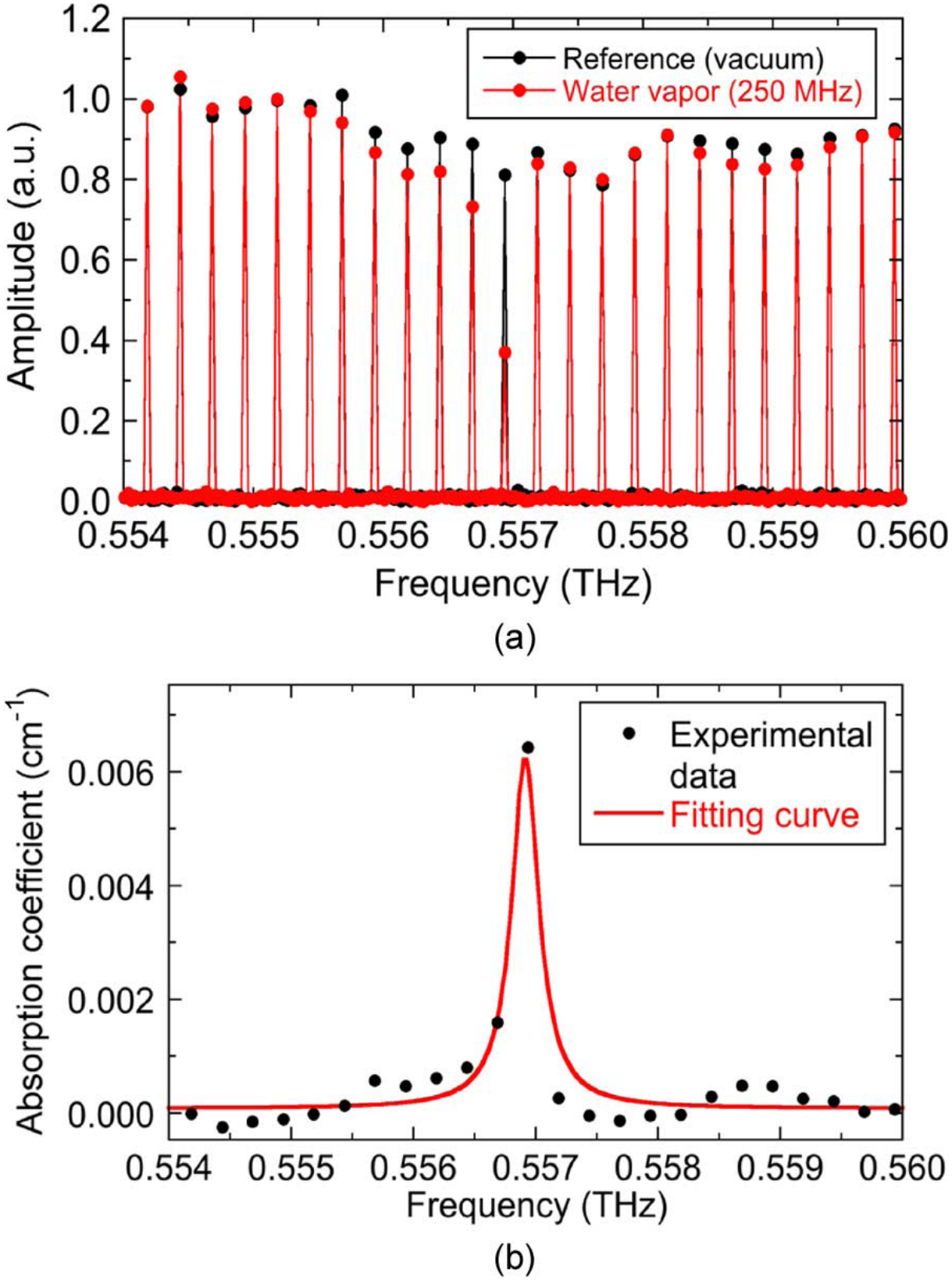


Fig. 4.13. (a) Amplitude spectrum and (b) absorption spectrum for the water rotational transition of $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ at partial pressure of water vapor and nitrogen to be 0.6 and 1.3 kPa.

議論

前章で紹介したASOPS-THz-TDSでは, 単一のTHzパルスの電場時間波形を取得し, それをフリーエ変換することで振幅スペクトルを得る．この場合，得られたスペクトルはモード同期周波数 f_1 の平均値で与えられたプロットの連続分布であり，スペクトル分解能はモード同期周波数 f_1 に制限される．それに対し，離散なスペクトル構造をもつ THz コムでは，得られたスペクトルは多数のコム・モードを用いて周波数領域でモード同期周波数 f_1 の間隔でサンプリングした結果である．その結果，THz コム・スペクトルにおけるスペクトル分解能は各コム・モードの線幅と等しくなり，モード同期周波数 f_1 の 10%を有すると考えられる(Fig. 4.9 (b) 参照)．したがって，原子時計と位相同期化された THz コムでは，高度な周波数安定性や再現性(Fig. 4.11 (b)参照)が保証できるため, 常に普遍的な周波数スケールに基づいた THz 分光計測が可能になる。.

まとめ

時間窓拡大型 ASOPS-THz-TDS により，THz コム・スペクトルの観測することに成功した．この THz コム分光法では，多数の CW-THz 波の集合体と見なすことができるので, THz パルスの広帯域スペクトル特性と CW-THz 波の狭スペクトル線幅を併せ持つ THz 分光計測が実現できると考えられる．原子時計と位相同期されたため，THz 領域における精密な物差しとしで利用可能と期待される．また，すぺでの錠剤サンプルにおいての物質固有吸収線をはっきり識別できていることから，物質識別における有用性を示していると言える．以上の結果から，本手法は，スペクトル・サンプリング間隔 250MHz，スペクトル分解能 2.5MHz の THz 分光計測であると考えられる．しかし， 低圧水蒸気の吸収線に対して, THz コムの離散的分布スペクトル構造のため, 実際のスペクトル確度は，スペクトル・サンプリング間隔（レーザー・モード同期周波数）によって制限され，スペクトル確度は 10^{-4} に留まっている．

第 5 章　ギャップレス THz コム分光法

THz コム分光法では，各データプロットはコム・モード線幅に等しいスペクトル分解能を有しているものの，各コム・モードが離散的に分布しているため，スペクトル確度はコム間隔（＝モード同期周波数）に等しいスペクトル・サンプリング間隔によって制限される．しかし，各コム・モードの線幅はコム間隔よりも十分に狭いので，もしこのコム・モード線幅を活かした分光計測が出来れば，スペクトル確度を大幅に向上できる．これを実現するためには，コム・モードが存在しない間隙部分（コム間ギャップ）を補完する必要がある．もしコム・モードを高精度に少しずつ横ずらししながらコム・モード間のギャップを補完することが出来れば，THz コム分光におけるコム間ギャップという本質的問題が解消できる．このような観点から，ギャップレス THz コム分光法の開発を行った．

5.1　測定原理

前章で述べたように，時間窓拡大型 ASOPS-THz-TDS を用いると，パルス周期で等間隔に立ち並んだ THz パルス列の電場時間波形が取得できる［Fig. 5.1 (a)上段］．これをフーリエ変換すると，各コム・モードがモード同期周波数の間隔で規則的に立ち並んだ超離散マルチスペクトル構造が周波数領域で得られる［Fig. 5.1 (a)下段］．ここで，コム間隔はモード同期周波数に厳密に等しいので，Fig. 5.1 (b) を示すように，コム・モードが線幅刻みでシフトするようにレーザー・モード同期周波数を逐次走査しながら THz コム・モードのスペクトルを取得し，それらを最終的に重ねることにより，間隙部分の無い超微細 THz スペクトル（ギャップレス THz コム）を得ることが可能になる．この手法は，狭線幅シングル・モード CW-THz 波を広帯域チューニングするのと等価であると考えられるので，スペクトル分解能はコム･モード線幅に等しくなると期待される．

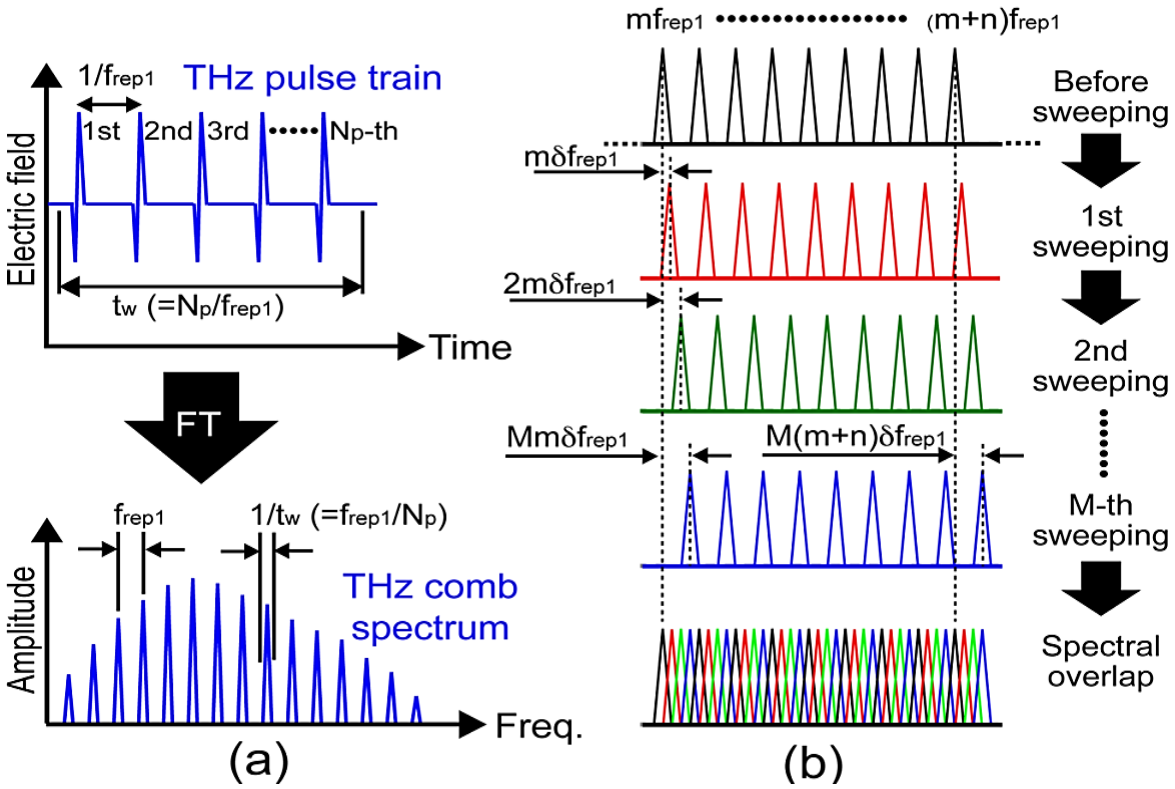


Fig. 5.1. (a) Temporal waveform of THz pulse train and corresponding THz comb spectrum. (b) Spectrally interleaved THz comb achieved by incremental sweeping of THz comb mode and spectral overlapping.

5.2　THz コム走査におけるモード同期周波数の決定方法

THz コムでは，各コム・モードの絶対周波数は，モード同期周波数 f_1 とコム・モード次数 m の積によって決まる．実際に THz コム走査を行う際，補完したい周波数領域に絞って，モード同期周波数 f_1 の変化量と初期値を決定することが必要である．毎回の変化量とモード同期周波数 f_1 の初期値は，Fig. 5.2 に示すようにコム・モード次数 m により計算できる．例えば，0.4THz におけるコム・モードを 25MHz 高周波側にシフトさせる場合を考える. モード同期周波数 250MHz のレーザーを用いている場合，基準となる 0.4THz に存在するコム・モードの次数は

$$m = \frac{0.4\ (THz)}{250\ (MHz)} = 1600 \tag{5. 1}$$

となる．　ここで 0.4THz から 25MHz(= Δ*f*)ずらした位置(0.4THz + 25MHz)にコム・モードを移動させるために必要なモード同期周波数 f_1 の増加量(Δ*f*)は，

$$\Delta f = \frac{\Delta f_{THz}}{m} = \frac{25MHz}{1600} = 15625\ (\mathrm{Hz}) \tag{5. 2}$$

となる．また，移動後のモード同期周波数 *f* は

$$f = f_1 + \Delta f = 250 + 0.015625\ (\mathrm{MHz}) \tag{5. 3}$$

と決定することができる．

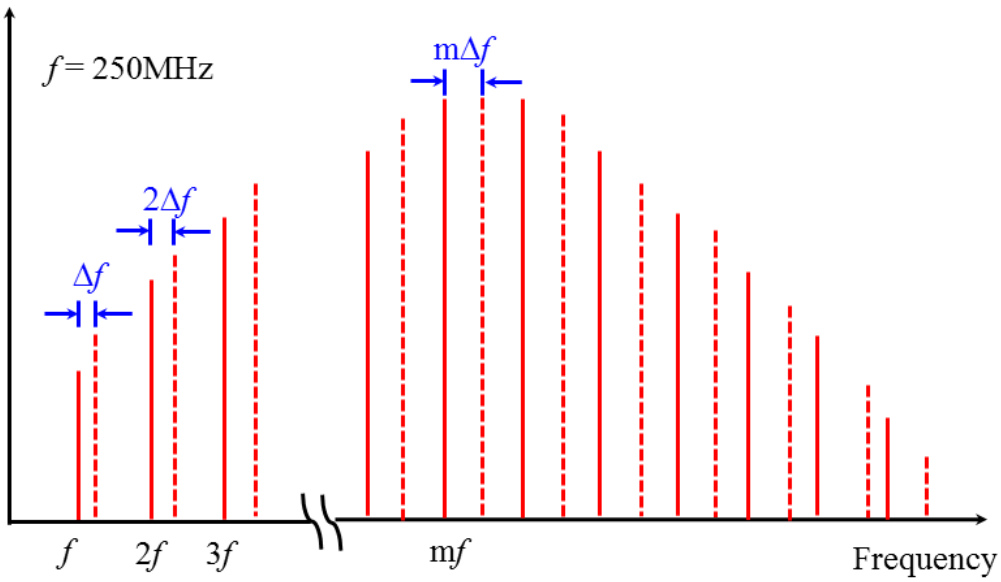


Fig. 5.2 Incremental sweeping of THz comb mode.

5.3　モード同期周波数の制御

Fig. 5.2 に示したような THz コム・モード走査を行うためには，Δf を一定に保ちながら f_1 と f_2 を同時制御する必要がある. 周波数制御に関する詳細な構成図を Fig 5.3 に示す. 光検出器で検出された 2 台のレーザーのモード同期周波数をバンドパスフィルターを通すことによって得られる 4 次の高調波とルビジウム周波数標準器基準とした局部発振器 (PLO，発振周波数:980MHz) からの信号を RF ミキサーでミキシングし，差周波成分のみを抜き出す. この信号と同じくルビジウム周波数標準器を基準としたパルスジェネレーターからの参照信号を RF ミキサーでミキシングし，その差周波成分をエラー信号としてそれぞれのフィードバックループ回路に入力する. その信号が PZT とモーターに送られることによってレーザーの共振器長が制御され，2 台のレーザーのモード同期周波数はパルスジェネレーターからの参照信号の設定によって変化する.

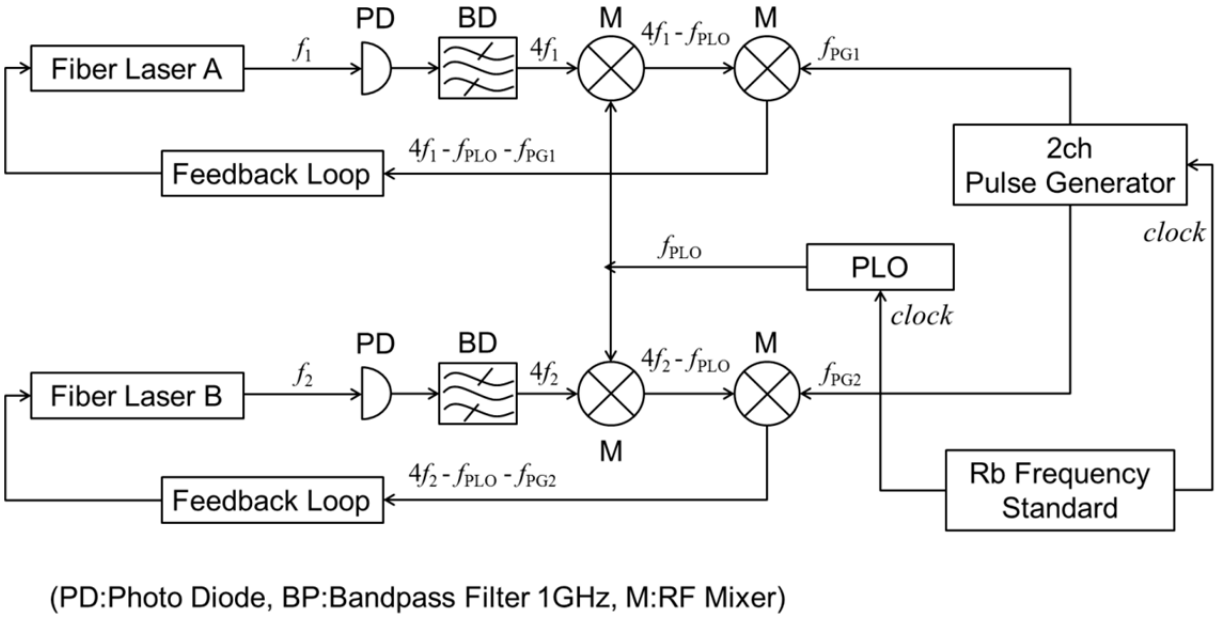


Fig. 5.3. Schematic diagram of laser control.

5.4　実験装置

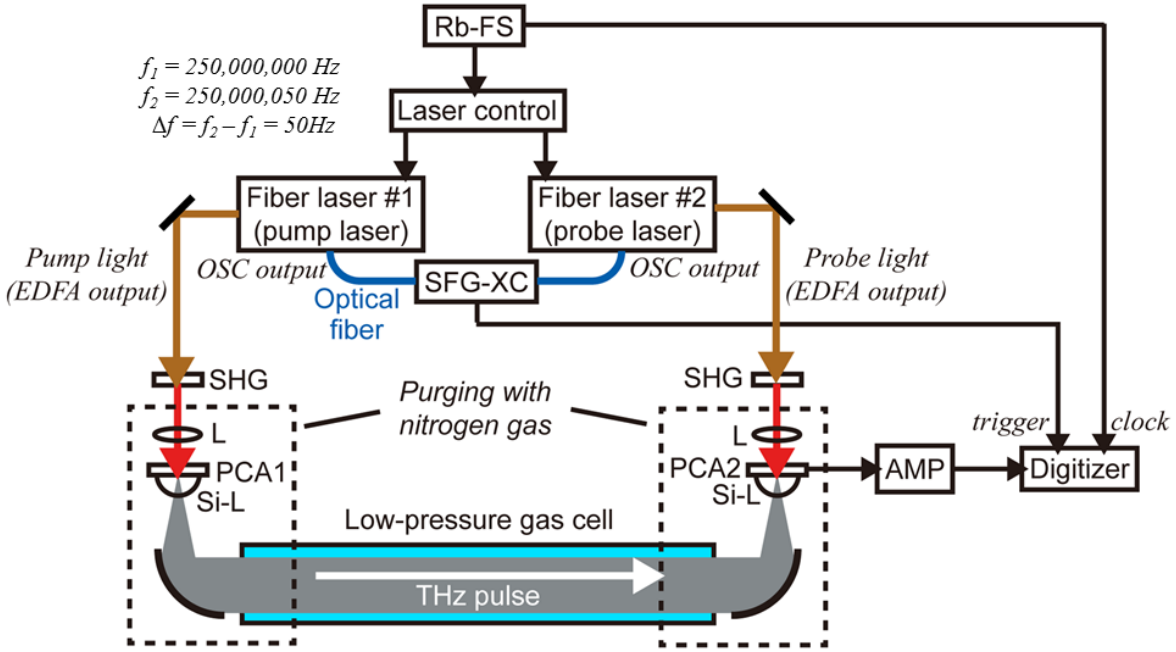


Fig. 5.4. Experimental setup.

Fig.5.4 に実験装置の構成図を示す．モード同期周波数 250MHz フェムト秒ファイバーレーザーオシレーター (Menlo Systems 社 M-Comb，波長：1550nm，パルス幅：50fs，モード同期周波数：250MHz，平均パワー：80mW) を用い，このオシレーター出力をエルビウム添加光ファイバー増幅器 (Menlo System 社 P250-CWPM，パルス幅：50fs，平均パワー：550mW) によって増幅して用いる．レーザーのモード同期周波数は PLL 制御系を用いて Rb 原子時計に位相同期するように安定化制御されている．

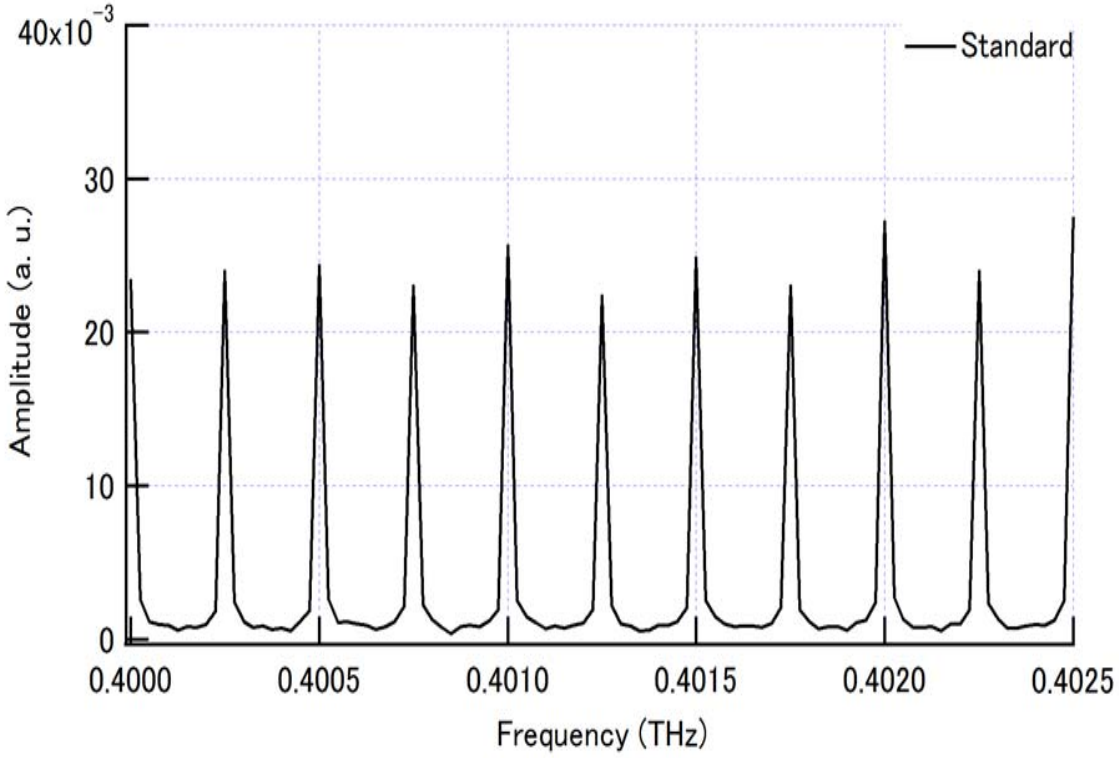
THz 発生及び検出にはダイポール型 LT-GaAs 光伝導アンテナ(PCA)を用いている．LT-GaAs-PCA はバンドギャップエネルギーの関係から波長 840nm 以下のレーザー光を入れる必要がある． そこでファイバレーザーからの出力光を非線形光学結晶である BBO 結晶(β-BaB_2O_4)を用いて波長変換し，波長 775 nm の第二高調波(Second Harmonic Generation, SHG)を発生させ， PCA に入射する． 発生用 PCA に 19mW， 検出用 PCA に 8mW をそれぞれ入射した．発生用 PCA にはバイアス電圧 20V を印加，自由空間に放射された THz パルスは放物面鏡ペアを介して検出用 PCA へと入射する．

検出用 PCA で検出される電流はカレントプリアンプで増幅され， 高速デジタイザで測定する．高速デジタイザもレーザーと同様に Rb 原子時計をタイムベースに用いている． またそれぞれのレーザーからの出力光の一部を用いて相互相関信号(Sum frequency Generation，SFG)を発生させ， 計測の時間原点として用いる．また， THz 光路上にガスセルを設置し, ガスセル外の大気中の水蒸気による THz 波の吸収を防ぐために PCA からガスセルまでの THz 波の光路をアクリル板で囲い, 窒素パージした. 低圧ガス分光に関する詳細な実験装置は前章を参考.

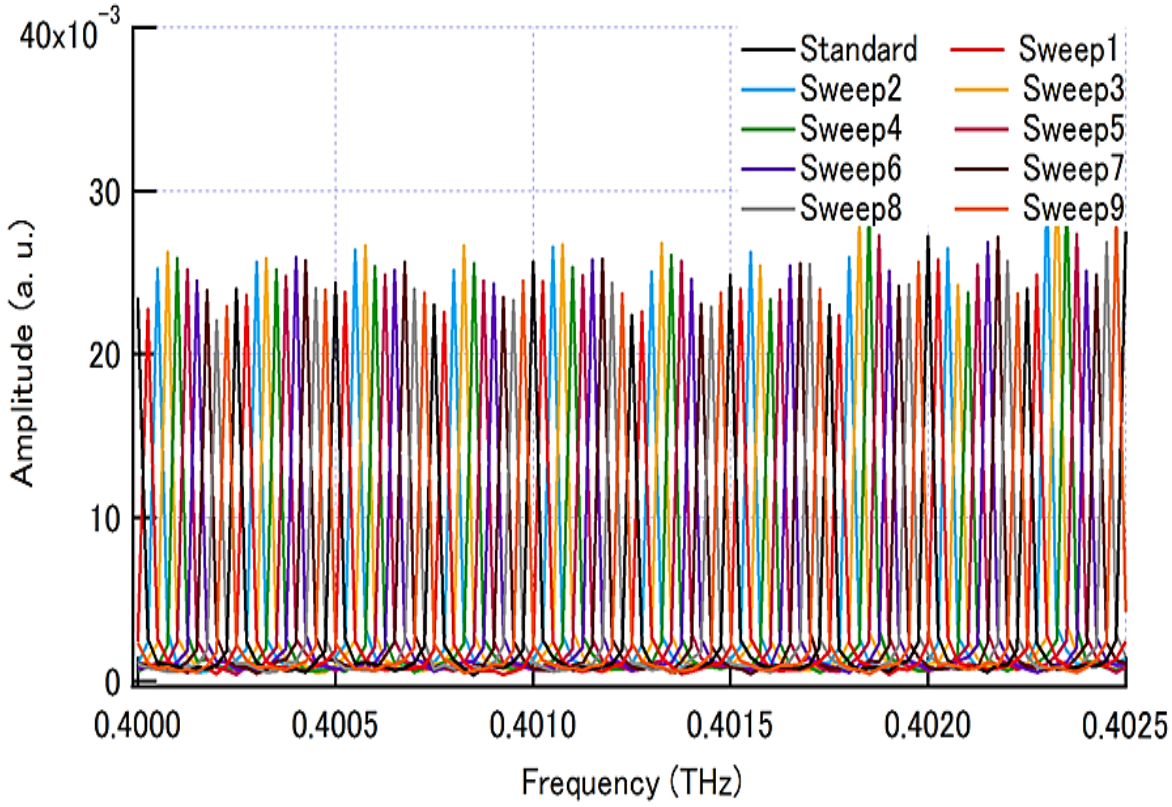
5.5　基本特性

Fig. 5.5 (a) は測定時間窓 40 ns で取得した 10 連 THz パルス列の電場時間波形をフーリエ変換することによって得られた振幅スペクトルを示している．線幅 25 MHz の周波数モード列が，250 MHz の周波数間隔で分布している様子が確認できる．次に，ファイバーレーザーのモード同期周波数を変化させることによって，THz コム・モードを周波数走査した．走査開始に先立ち，f_1＝250,000,049 Hz，f_2＝250,000,099 Hz，Δf＝50 Hz に設定した．そして，Δf を一定に保ちながら，f_1 と f_2 を 15,625Hz 刻みで走査することを 10 回繰り返した (Fig. 5.1 参照).

そのようにして得られた 10 個の THz コム・スペクトルを重ね合わせて表示したグラフが Fig. 5.5 (b)である．この場合，1 回当たりの f_1 走査量は 0.00625％（＝15,625Hz / 250,000,049 Hz）であるが，コム・モードの次数が大きいため（Fig. 5.5 (b)では約 1,600），THz コム間隔の 10％（＝25MHz）に相当する周波数走査が実現できている．その結果，Fig. 5.5 (a)で観測されたコム・モード間のギャップが，Fig. 5.5 (b)では完全に補完され，ギャップレス THz コムが実現されている様子が確認できる．



(a)



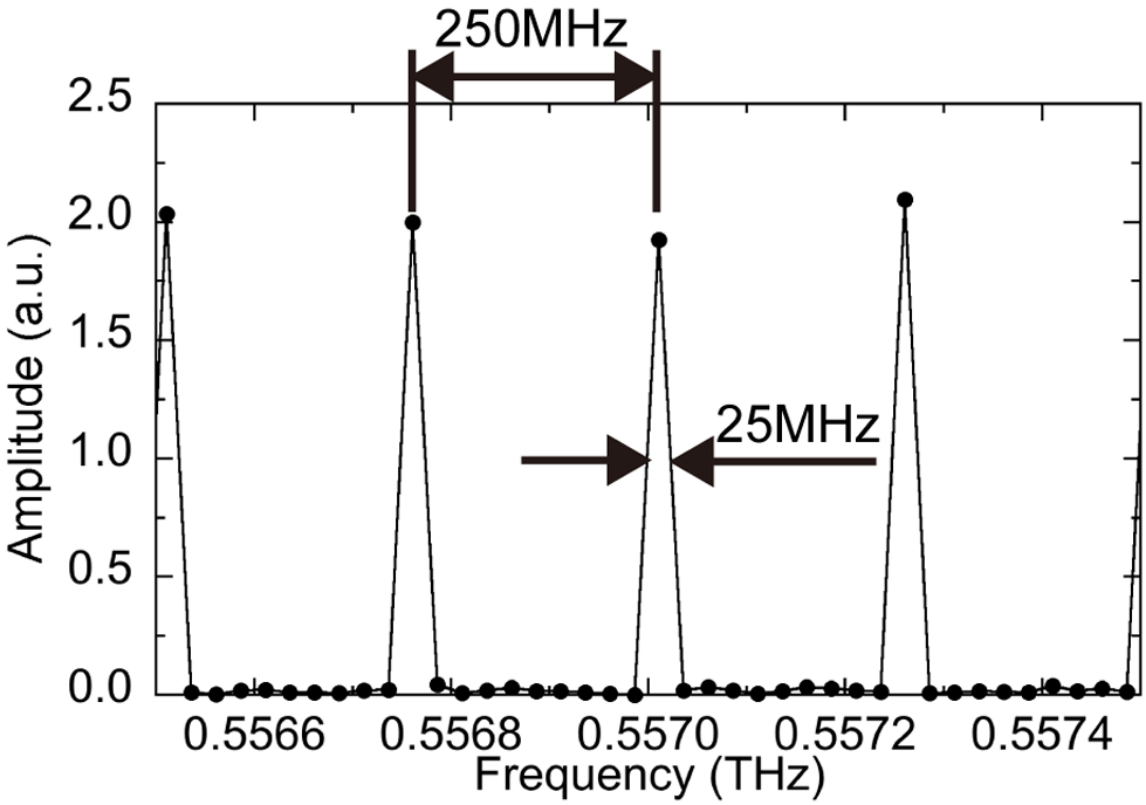
(b)

Fig. 5.5. (a) THz comb spectrum, (b) Gapless THz comb spectrum.

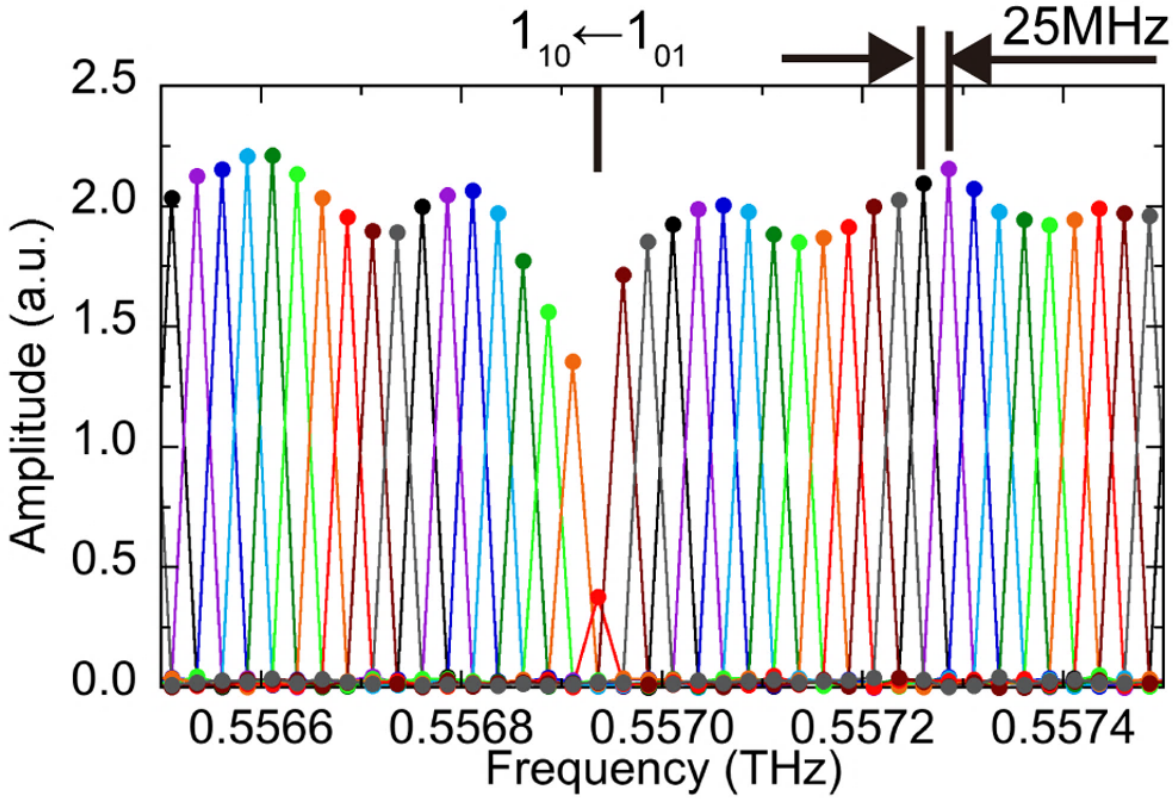
5.6　低圧ガス分光への応用

まず，低圧水蒸気の低圧ガス分光を行った．THz 領域では，水蒸気分子の吸収は強いので，吸収飽和防止のため，水蒸気と窒素の混合気体（水蒸気 : 10Pa，窒素 : 320Pa，理論線幅：23MHz [23, 24]）をセル内に封入し，狭線幅吸収線を用いてスペクトル分解能を評価した．測定時間窓を 40ns に設定して測定した THz コム・スペクトルは Fig.5.6 (a) を示す．ここで，スペクトルのサンプリング間隔はレーザーのモード同期周波数であるコムの間隔(＝250MHz)と等しくなるので，コム・モードの走査を行わない場合，低圧水蒸気による吸収線はスペクトルに反映されていない．次に，THz コムのギャップレス化を行った．レーザーのモード同期周波数を f_1＝250.004939MHz，f_2＝250.004989MHz，Δf＝50 Hz に設定し，f_1 と f_2 を 11,220.8 Hz で周波数走査を行った．測定結果は Fig. 5.6 (b)に示すようにコム・モード間のギャップを補完したことにより，0.557 THz 付近の低圧水蒸気による吸収線（回転遷移 1_{10}→ 1_{01}）が正確に観測できた．

Fig. 5.7 (a) は計測された吸収線スペクトルを，ローレンツ関数で計フィッティングした結果を示している．その結果，24MHz の吸収スペクトル線幅が得られ，この値は予測される圧力拡がり線幅（=23MHz）と良く一致している．ギャップレス THz コムのスペクトル分解能の限界を調査するため，同じ水蒸気線吸収線の圧力拡がり特性を評価した．セル内の混合気体の圧力をP_{H_2O}：5, 10, 20, 40, 80, 160, P_{N_2}：75, 150, 300, 600, 1200, 2400 に増加させた時の線幅変化を Fig.5.7 (b)に示す．比較のため，今回用いた混合サンプル・ガスで予測される圧力拡がり特性を赤線で示す．実験値と予測曲線は，25MHz までは良く一致しているが，圧力拡がり線幅 25MH 以下の低圧状態では，実験値は予測曲線からずれ，25MHz で一定となった．この結果から，THz コムのギャップレス化により，コム間隔 250MHz からコムモード線幅 25MHz までスペクトル・サンプリング間隔が微細化され，スペクトル分解能が向上したことが分かる．

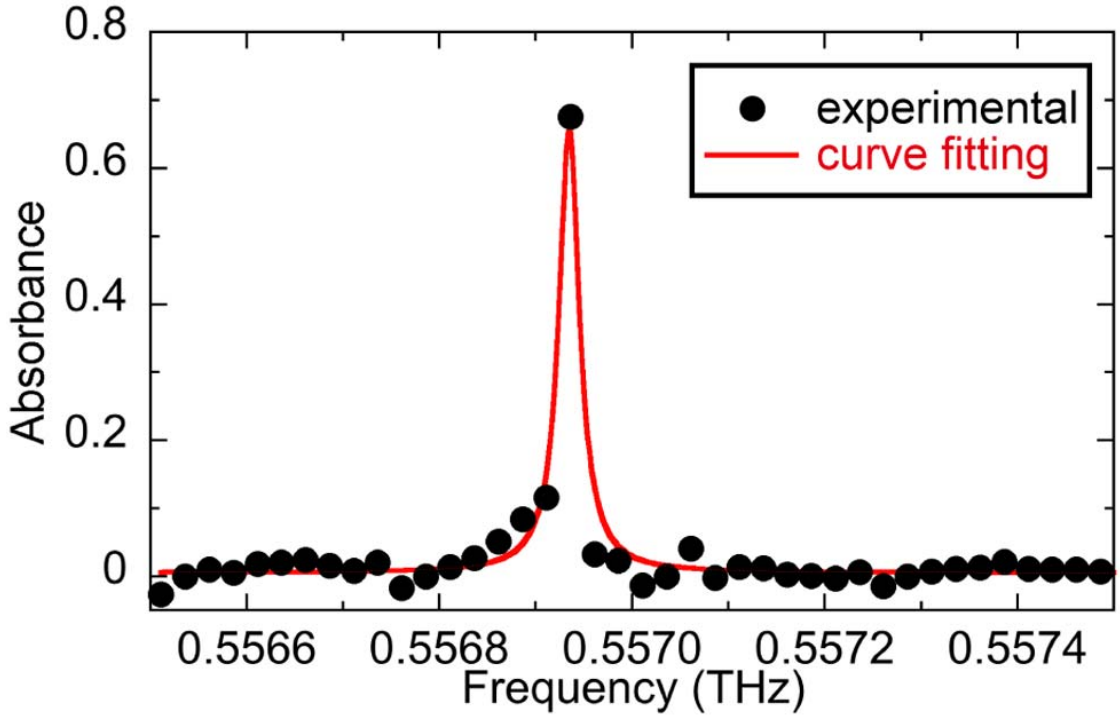


(a)

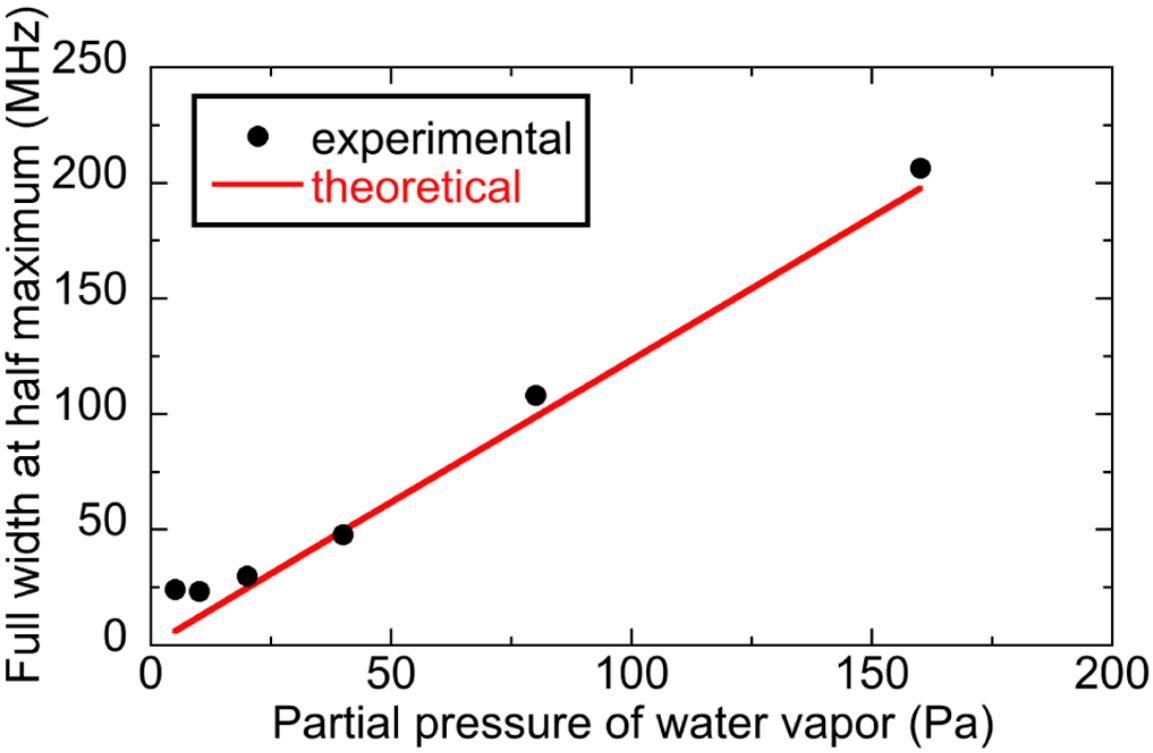


(b)

Fig. 5.6. (a) Standard THz comb and (b) interleaved THz comb around 0.557 THz after passing through low-pressure water vapor contained in the gas cell.



(a)



(b)

Fig. 5.7. (a) Absorption spectrum for the water rotational transition of $1_{10} \leftarrow 1_{01}$ and (d)pressure broadening characteristics.

次にギャップレス THz コム分光のスペクトル確度を評価するため, 低圧状態のアセトニトリルガスの吸収線を計測した．対称コマ型分子であるアセトニトリルは第 3 章で紹介した理論の通り, その回転遷移による吸収線が THz 領域に回転係数の 2 倍で等間隔に現れることが知られている[25]．Fig.5.8 はアセトニトリル（ガス圧=40Pa）の吸収スペクトルを，THz コム分光法（測定時間窓 400ns，コムモード線幅 25MHz）で計測した結果を示している．

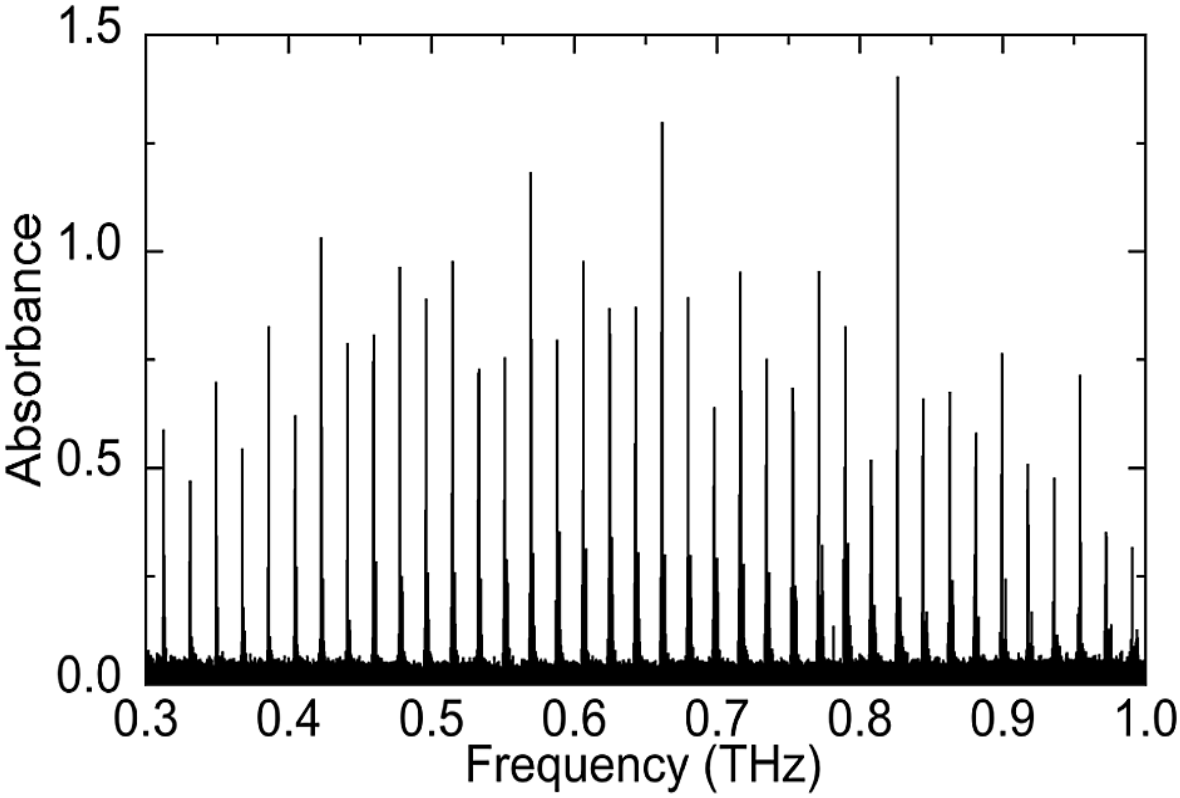


Fig. 5.8. Absorption spectrum of low-pressure acetonitrile gas within a frequency range from 0.3 to 1 THz.

次に，0.64THz 付近の吸収線群（*J=35-34*）の微細スペクトル構造を計測するため，ギャップレス化を行って算出した吸収スペクトル Fig.5.9 に示す．ローレンツ関数でマルチピークフィッティングを行い，NASA データベースのデータ[17]を比較したところ，*K=2~10* の吸収線に関しては正確にアサインできた．一方，*K=0* と *1* に関しては，ピークを分離できなかった．これは，両ピークの間隔が 12MHz であるのに対し，今回のコムモード線幅が 25MHz であったため，分離できなかったと考えられる．

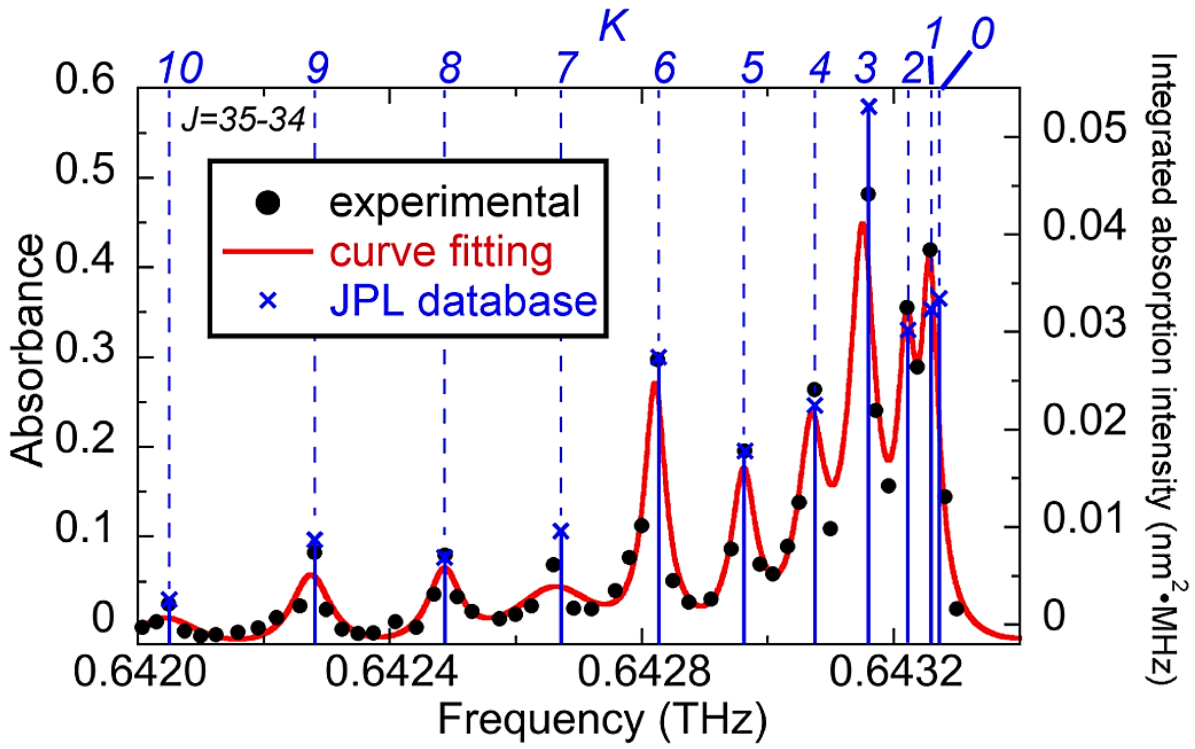
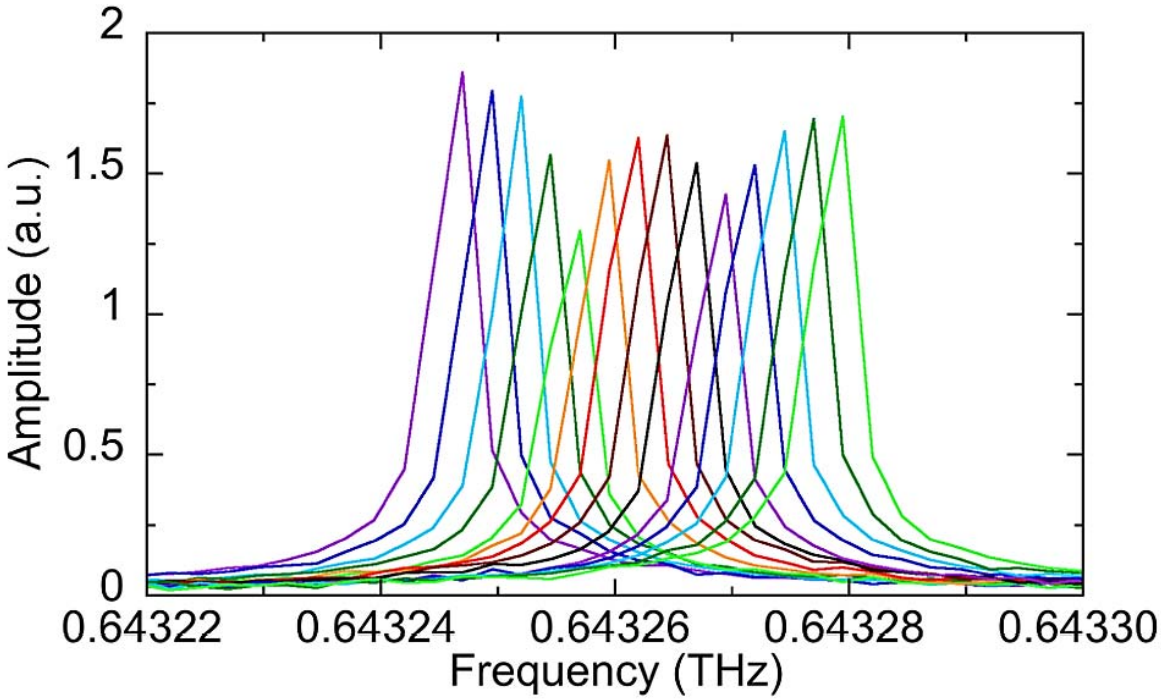
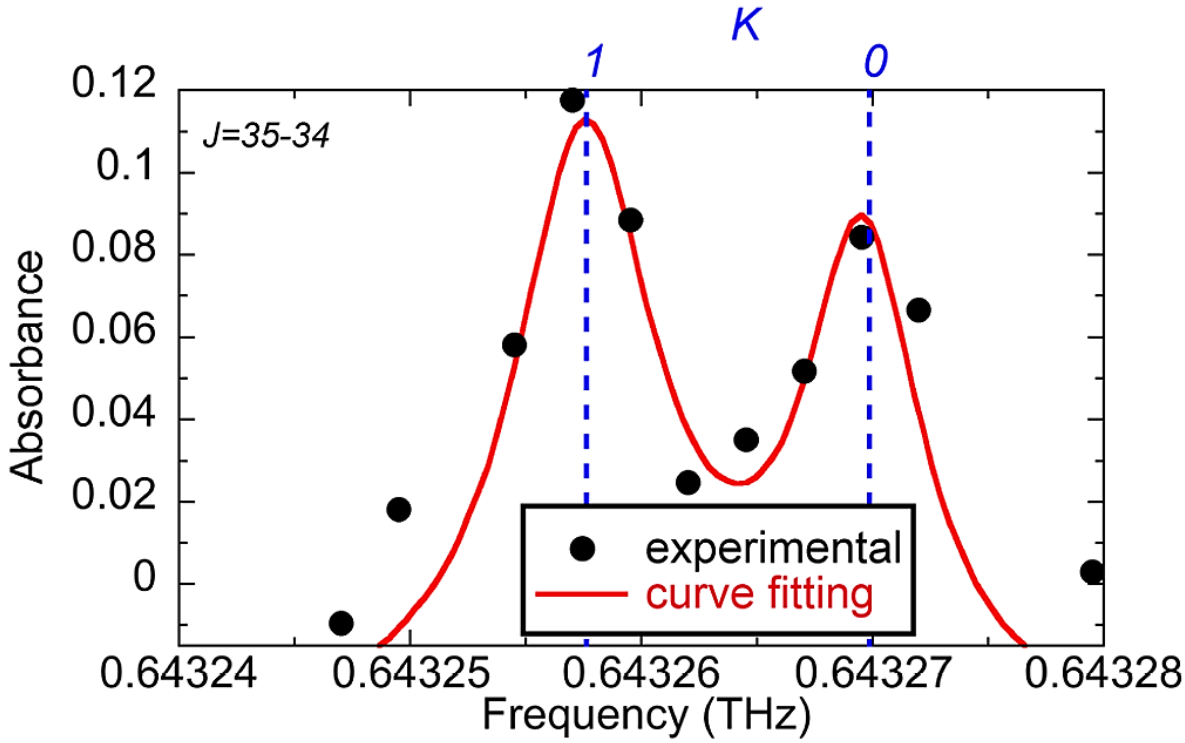


Fig. 5.9.Absorption spectrum of low-pressure acetonitrile gas within a frequency range around 0.6428 THz.

そこで，更にコムモード線幅を狭線幅化するため，測定時間窓を 400ns まで拡大した．そして，2.5MHz まで狭線幅化された THz コムモードで，0.64324THz から 0.64328THz の周波数領域をギャップレス化した（Fig. 5.10 (a)参照）. その結果, Fig. 5.10 (b) に示すように $K = 0$ と $K = 1$ の吸収線が明確に分離されて確認できた．Table. 5.1 に実験結果と NASA データベースの値を比較した結果をまとめた. NASA データベースを基準とした場合，$K = 0$ と $K = 1$ の吸収線に対する誤差は 0.578MHz と 0.502MHz であり，本手法にとって線幅 2.5MHz の場合のスペクトル確度は 8.39×10^{-7} があると考えられる．また，吸光度の正確性については第 3 章と同様に $J=35\rightarrow J=34$ で現れた吸収線を用いて, NASA データベースの吸収線強度との比較するを行った（Fig. 5.9(b), 右軸参照）．ほぼすべての吸収線における吸光度強度が一致していることから，本手法によって定量分析に利用可能と考えられる．



(a)



(b)

Fig. 5.10 (a) Amplitude spectrum and (b) absorption spectrum obtained 15 incremental sweeps of THz comb mode across two adjacent absorption peaks.

Table. 5.1. Comparison of CH_3CN absorbance peak positions with NASA database.

Line number (*K*)	NASA database (THz)	Experimental value (THz)	Discrepancy (MHz)
10	0.642049	0.642046	3
9	0.642280	0.642276	4
8	0.642487	0.642488	1
7	0.642670	0.642664	6
6	0.642829	0.642821	8
5	0.642963	0.642961	2
4	0.643074	0.643068	6
3	0.643159	0.643150	9
2	0.643220	0.643216	4
1	0.643257	0.643257	0.502
0	0.643269	0.643269	0.578

議論

THz コム・モードの周波数走査により，スペクトルのサンプリング間隔はコム・モードの線幅と等しくなる．これにより，THz コム分光におけるコム間ギャップという本質的問題を解消した．しかし，実際に計測する時，コム・モードの線幅は 2 台レーザーのモード同期周波数におけるタイミングジッターの影響によって制限される．タイミングジッターの影響により，時間領域では測定時間窓が変動し，その結果，周波数領域におけるコム・モードの絶対周波数も変動する．このように変動しているコムモードを積算すると線幅が広くなってしまい，スペクトル分解能を低下させる．今回の実験条件(測定時間窓：100 周期，サンプリング間隔：25fs)において，第 100 番目の THz パルスにおけるタイミングジッターは 117fs であり，このタイミングジッターはコム線幅が 1.75kHz 程度拡がることに寄与する．また，アセトニトリルの近接する吸収線 (間隔：12MHz，圧力広がり線幅：約 5.6MHz)に対し，2 つの吸収線が正確的に分離できたことから，タイミングジッターにおける影響は今回の実験条件では無視できると考えられる (Fig. 5.10 (b)参照) ．

周波数コムのギャップレス化という概念は，THz コムのみならず，光コムにも利用可能と考えられる．双極子放射による発生された THz コムのキャリア・エンベロープ・オフセット周波数(carrier-envelope offset，f_{CEO})がフリーな高調波コムであるため，コム・モード走査を行う唯一の方法は，今回のようにモード同期周波数 f_1 を変化させことである．しかし，この手法では，THz コム・モードのシフト量はコム間隔変化量とコム・モード次数の積によって決まるので，各コム・モードをスペクトル全域において一様にシフトさせることは出来ず，そのシフト量は，コム・モード次数に依存する．すなわち，ターゲット周波数領域ではきっちり線幅間隔でギャップレス化できても，それより高周波側ではギャップレス化の分布が粗くなり，逆に低周波側では密になる．その結果，部分的なギャップレスしか出来ない．一方，光コムの場合，各コム・モードの位置では $f_{CEO}+mf_{rep}$ によってきまり，ギャップレス化のためのアプローチと

して，モード同期周波数 f_1 だけではなく， f_{CEO} も利用できる．f_{CEO} によるコム・モード走査は，コムモード次数とは独立であるので，f_{CEO} 走査により，スペクトル全域のギャップレス化が実現できる．

まとめ

THz コム間隔を逐次周波数走査することにより，コムモード間の間隙部を補完し，THz コムのギャップレス化を行った．その結果，THz コム分光におけるコム・ギャップという本質的問題を解消し，補完可能なスペクトル帯域 : 0.3~2THz，スペクトル分解能 2.5MHz とスペクトル確度 8.5×10^{-7} を達成した．VOC ガスや各種気体分子の圧力広がり吸収線は数 MHz オーダーの程度であることから，十分に分光装置として利用可能であると考えられる．今後はより現実的な VOC ガスモニタリングに利用する予定である．

第 6 章　結言

本研究では，VOC ガスを迅速かつ正確に分析可能な精密 THz 分光を実現するため，(1) 非同期光サンプリング式 THz 時間領域分光法（ASOPS-THz-TDS），(2) THz コム分光法, (3) ギャップレス THz コム分光法という三種の THz 分光法に関する研究を行った.

ASOPS-THz-TDS では，従来 THz-TDS の機械式時間遅延走査に起因する『スペクトル分解能向上と測定時間短縮のトレードオフ関係』を本質的に解消するため，繰り返し周波数のわずかに異なるように制御された 2 台のフェムト秒レーザーを THz パルス発生及び検出に用いることにより, 非機械式時間遅延走査による THz パルス電場時間波形の高速・高精度取得が可能な手法を開発した．これにより，測定時間窓をパルス周期まで拡大し，そのフーリエ変換により，繰り返し周波数にほぼ等しいスペクトル分解（=50.1MHz）を達成した．また，レーザ・モード同期周波数を原子時計と位相同期安定化制御したため，高いスペクトル確度（＝6.2×10^{-6}）を実現した．更に，ASOPS-THz-TDS の広い周波数ダイナミックレンジを有効利用することにより，アセトニトリルに特徴的な *2B* 間隔の吸収線群とその内部の微細スペクトル構造を同時計測することに成功した.

しかし，低圧ガス分子の圧力拡がりが数 MHz オーダーであることを考えると，更にスペクトル分解能を向上することが望まれる．そこで，狭線幅 CW-THz 波と広帯域 THz スペクトル特性を併せ持ち，レーザー制御によりマイクロ周波数標準にトレーサブルな THz コムに着目し，これを THz スペクトルの周波数目盛りとして用いる THz コム分光法を開発した．測定時間窓拡張型 ASOPS-THz-TDS により，THz コムのモード分解スペクトル（コム間隔 250MHz，コムモード線幅 25MHz または 2.5MHz）を取得した．更に，錠剤サンプルや低圧ガス分子に適用し，その有用性を確認した.

THz コム分光法により，THz コム・モード線幅（2.5MHz）に等しいスペクトル分解能が可能になったが，これをこのまま広帯域 THz 分光に用いると，離散スペクトル

分布のため，スペクトル・サンプリング間隔はコム間隔（=繰り返し周波数=250MHz）と等しくなり，スペクトル確度が制限される．この制限を解消するため，THz コム間隔を逐次周波数走査することにより，コム・モード間の間隙部（ギャップ）を補完し，THz コムのギャップレス化を行った．その結果，THz コム分光におけるコム間ギャップという本質的問題を解消し，低圧ガス分光において，スペクトル分解能 2.5MHz とスペクトル確度 8.5×10^{-7} を達成した．

最後に，VOC ガス分析に求められる性能と，従来 THz 分光法（THz-TDS，フォトミキシング型 CW-THz 分光），開発手法（ASOPS-THz，THz コム分光法，ギャップレス THz コム分光法）の性能の比較を Fig. 6.1 に示す．これから，ギャップレス THz コム分光法が VOC ガス分析に利用可能であると結論できる．

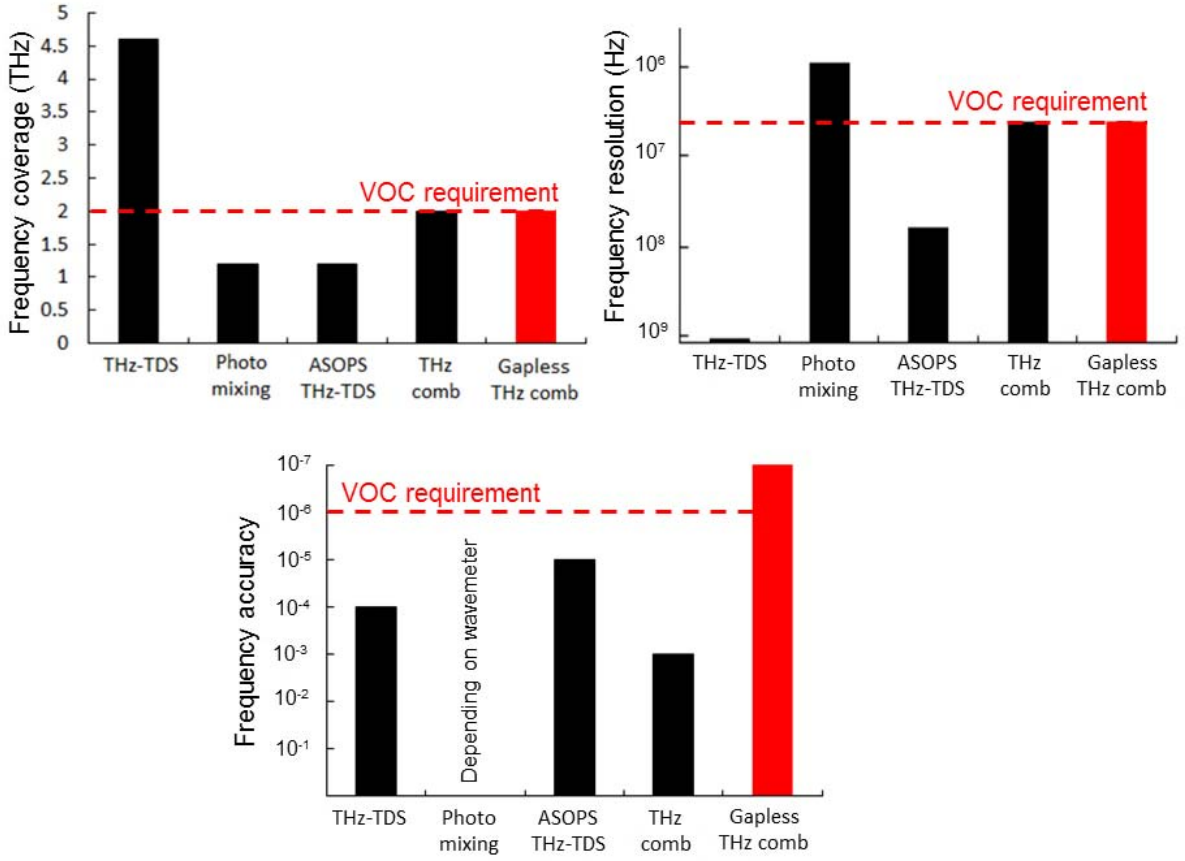


Fig. 6.1. Spectroscopic performance of various THz spectrometers.

参考文献

[1] 環境省，最近の微小粒子状物質（PM2.5）による大気汚染への対応 (2013).

[2] 厚生労働省，室内空気質健康影響研究会報告書：～シックハウス症候群に関する医学的知見の整理～ (2004).

[3] 環境省，揮発性有機化合物(VOC)の排出抑制制度について.

[4] 日本分析化学会，役にたつガスクロ分析，みみずく舎 (2010)

[5] 日本分光学会，「分光測定入門シリーズ 6　赤外・ラマン分光法」，講談社サイエンティフィク (2009).

[6] テラヘルツテクノロジーフォーラム，テラヘルツ技術総覧，エヌジーティー (2007)

[7] S. A. Harmon, *et al*., "Part-per-million gas detection from long-baseline THz spectroscopy", Appl. Phys. Lett., **85**, 2128 (2004).

[8] S. Matsumura, *et al*., "CW terahertz wave generation by photomixing using a two-longitudinal-mode laser diode", Appl. Phys. Lett., **70**, 559 (1997).

[9] T. Yasui, *et al*., "Enhancement of spectral resolution and accuracy in asynchronous -optical-sampling terahertz time-domain spectroscopy for low-pressure gas-phase analysis", Opt. Express **20**, 15071 (2012).

[10] Y.-D. Hsieh, *et al*., "Terahertz comb spectroscopy traceable to microwave frequency standard", IEEE Trans. Terahertz Sci. Tech. 3, 322 (2013).

[11] Y.-D. Hsieh, Y. Iyonaga, Y. Sakaguchi, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, F. Hindle, T. Araki, and T. Yasui, "Gapless comb spectroscopy using swept dual terahertz combs", Sci. Rep., **4**, 3816 (2014)

[12] J. Michal hollas, "Modern spectroscopy", 4th Edition , Wiley-Blackwell (2003)

[13] 竹内延夫, "地球大気の分光リモートセンシング"，学会出版センター (2001).

[14] 日本化学会編, 「実験化学講座 9 物質の構造　分光　上」，丸善出版 (2005).

[15] 日本分光学会, 「分光測定入門シリーズ 5 可視・紫外分光法」, 講談社サイエンティフィク (2009).

[16] 中村遼太郎, “ガス分析のための長光路テラヘルツ時間領域分光システムの開発”, 大阪大学特別研究 (2007).

[17] L. S. Rothman, *et al*. “Submillimeter, millimeter, and microwave spectral line”, catalog. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **60**, 883 (1998).

[18] F. Hindle *et al.*, “Continuous-wave terahertz by photomixing: applications to gas phase pollutant detection and quantification”,C. R. Physique. **9** 262 (2008)

[19] P. A. Elzinga *et al.*, “Pump/probe method for fast analysis of visible spectral signatures utilizing asynchronous optical sampling”, Appl. Opt. **26**, 4303 (1987).

[20] S. Matsumura, *et al*., “High-resolution Terahertz Spectroscopy by a Compact Radiation Source Based on Photomixing with Diode Lasers in a Photoconductive Antenna”, J. Mol. Spectrosc. **187**, 97 (1998).

[21] T. Yasui, *et al.*, “Asynchronous optical sampling terahertz time-domain spectroscopy for ultrahigh spectral resolution and rapid data acquisition”, Appl. Phys. Lett., **87**, 061101 (2005).

[22] 河本亘司, “小型・安定化ファイバレーザー光源の開発とテラヘルツ計測への応用”, 大阪大学特別研究 (2009).

[23] T. Seta, *et al.*, “Pressure broadening coefficients of the water vapor lines at 556.936 and 752.033 GHz”, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **109**, 144 (2008).

[24] H. Hoshina, *et al.*, “Precise measurement of pressure broadening parameters for water vapor with a terahertz time-domain spectrometer”, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **109**, 2303 (2008).

[25] M. Kessler, *et al.*, “Microwave spectra and molecular structures of methyl cyanide and methyl isocyanie”, Phys. Rev. **79(1)**, 54 (1950).

[26] D. M. Mittleman, *et al.*, “Gas sensing using terahertz time-domain spectroscopy”, Appl. Phys. B **67(3)**, 379 (1998).

[27] 谷正彦，テラヘルツ電磁波の発生・検出とその応用.

[28] G. Klatt, *et al.*, “High-resolution terahertz spectrometer”, IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **17(1)**, 159 (2011).

[29] T. Yasui, *et al.*, “Fiber-based, hybrid terahertz spectrometer using dual fiber combs”, Opt. Lett. **35(10)**, 1689(2010).

[30] T. Yasui, *et al.*, “Terahertz frequency comb by multifrequency-heterodyning photoconductive detection for high-accuracy, high-resolution terahertz spectroscopy”, Appl. Phys. Lett. **88**, 241104 (2006).

[31] 弥永祐樹, “非同期光サンプリング式 THz 時間領域分光法におけるスペクトル分解能及び確度の向上”，大阪大学大学院修士論文 (2013).

[32] 野瀬昌城, “テラヘルツ周波数コムを基準とした広帯域・高分解テラヘルツ分光法の開発”，大阪大学大学院修士論文 (2010).

[33] M. Schirmer, *et al.*, “Biomedical applications of a real-time terahertz color scanner”, Opt. Express **1** 354 (2010).

[34] 弥永祐樹, “テラヘルツ周波数コムの観測と分光計測への応用”，レーザー研究, **40(7)** 513 (2012).

発表論文

[1] Yi-Da Hsieh, Yuki Iyonaga, Yoshiyuki Sakaguchi, Shuko Yokoyama, Hajime Inaba, Kaoru Minoshima, Francis Hindle, Tsutomu Araki, and Takeshi Yasui, "Spectrally interleaved, comb-mode-resolved spectroscopy using swept dual terahertz combs," Sci. Rep., **4**, 3816 (2014)

[2] Y.-D. Hsieh, Y. Iyonaga, Y. Sakaguchi, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, F. Hindle, Y. Takahashi, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Araki, and T. Yasui, "Terahertz comb spectroscopy traceable to microwave frequency standard," IEEE Trans. Terahertz Sci. Tech. **3** , 322 (2013).

[3]T. Yasui, K. Kawamoto, Y.-D. Hsieh, Y. Sakaguchi, M. Jewariya, H. Inaba, K. Minoshima, F. Hindle, and T. Araki, "Enhancement of spectral resolution and accuracy in asynchronous-optical-sampling terahertz time-domain spectroscopy for low-pressure gas-phase analysis," Opt. Express **20(14)**, 15071 (2012).

[4] 弥永祐樹, 謝宜達, 坂口良幸, 横山修子, 稲場肇, 美濃島薫, 荒木勉, 安井武史: “テラヘルツ周波数コムの観測と分光計測への応用”, レーザー研究, **40(7)**, 513（2012）.

総説・解説

[1]安井武史・謝　宜達・弥永祐樹・坂口良幸・横山修子・稲場　肇・美濃島薫・荒木勉, 『ギャップレスなテラヘルツ周波数コムの生成と低圧ガス分光への応用』, 光学, **41(9)**, 485 (2012).

国際会議論文

[1] Y.-D. Hsieh, Y. Iyonaga, T. Yasui, K. Kitagishi, and T. Araki, "All-fiber-based, asynchronous-optical-sampling THz time-domain spectroscopy using dual mode-locked fiber lasers and fiber-coupled photoconductive antenna", 38th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz2013), Mainz, Germany, Sep. 1-6 (2013).

[2] T. Yasui, Y.-D. Hsieh, Y. Iyonaga, Y. Sakaguchi, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, and T. Araki, "Gapless THz comb spectroscopy,"Fourier Transform Spectroscopy 2013 (Imaging and Applied Optics Congress), Arlington, USA, June 23-27, FT1E.3 (2013).

[3] T. Yasui, Y. Iyonaga, Y.-D. Hsieh, H. Inaba, K. Minoshima, S. Yokoyama, T. Araki, and M. Hashimoto, "Frequency-swept asynchronous-optical-sampling terahertz time-domain spectroscopy," CLEO: Science & Innovations 2013, San Jose, USA, June 9-14, Technical Digest (CD), CM3J (2013/6/10).

[4] Y.-D. Hsieh, Y. Iyonaga, Y. Sakaguchi, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, T. Araki, F. Hindle, and T. Yasui, "Gapless terahertz frequency comb spectroscopy of molecular gas," The 2nd Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS'13), ALPS4-5, Yokohama, Japan, Apr. 23-25 (2013).

[5] Yuki Iyonaga, Yi-Da Hsieh, Yoshiyuki Sakaguchi, Hajime Inaba, Kaoru Minoshima, Francis Hindle, Tsutomu Araki, and Takeshi Yasui, "Frequency-swept, asynchronous-optical-sampling terahertz time domain spectroscopy," International Symposium on Frontiers in THz Technology (FTT2012), Pos2.17, Nara, Japan, Nov. 27-29 (2012).

[6] T. Yasui, Y. Iyonaga, Y.-D. Hsieh, Y. Sakaguchi, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, and T. Araki, "Frequency-swept asynchronous-optical-sampling THz time-domain spectroscopy",37th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz2012),Wollongong, Australia, Sep. 23-28, (2012).

[7] T. Yasui, Y.-D. Hsieh, Y. Iyonaga, Y. Sakaguchi, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, and T. Araki, "Generation of gapless terahertz frequency comb",37th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz2012), Wollongong, Australia, Sep. 23-28, (2012).

[8] Y.-D. Hsieh, Y. Iyonaga, Y. Sakaguchi, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, T. Iwata, T. Yasui, T. Araki, "Interpolation of frequency gaps between THz comb modes by precise tuning of laser mode-locked frequency", 3rd EOS Topical Meeting on Terahertz Science & Technology (TST 2012), Prague, Czech Republic, June 17-20, TST2012_5279 (2012).

[9] T. Yasui, Y.-D. Hsieh, Y. Iyonaga, H. Inaba, K. Minoshima, S. Yokoyama, and T. Araki , "Sweeping of THz frequency comb for high-accuracy, high-resolution, and broadband THz spectroscopy", CLEO: Science & Innovations 2012, San Jose, USA, May 6-11, Technical Digest (CD), CM1L6 (2012/5/7).

[10] Y.-D. Hsieh, M. Nose, S. Yokoyama, H. Inaba, K. Minoshima, T. Araki, and T. Yasui, "Observation of terahertz frequency comb by time-window-extended, asynchronous-optical-sampling THz-TDS", 36th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz2011), Th5.37, Houston, USA, Oct. 2-7, (2011).

謝辞

本研究進めるにあたり，荒木勉教授，安井武史教授，橋本守准教授，福島修一郎助教，新岡宏彦特任助教，坂口良幸技官に様々な助言，ご指導を頂き，ありがとうございました．安井武史教授には，日本生活，研究発表，学会発表，論文発表など大変お世話になりました．徳島大学と兼任でお忙しい中，休日に阪大に来ていただき夜遅くまで実験や論文の添削などに付き合っていただき大変感謝しております．坂口良幸技官には新しいガスセルの製作や様々なものの加工についてご指導を頂き，大変お世話になりました．学位論文審査において、論文をご精読いただきました芦田昌明教授，大城理教授に感謝致します．また，博士後期課程において日台交流協会から経済支援に深く感謝致します．

研究室のメンバーにもお世話なりました．博士前期課程の扇佳之君，河本亘司君，田仲亮介君，桝本啓介君，弥永祐樹君には，日本生活から実験装置の調整まで様々な意見をもらったりと大変助かりました．特に，弥永君には日本に来たから三年間で一緒に過ごす時間がとても長く，研究内容から日本語や日本の文化まで様々なディスカッションができ，非常に有意義でした．また，最後まで一緒に頑張って来た同期のハルソノさん，古川太一さん，前原鈴子さんにも大変お世話になりました．

共同研究のおかげで，リトラル・コート・ド・パール大学の Francis Hindle 博士とはガス分光に関する実験で非常にお世話になりました．さらに，徳島大学の学生には共同実験の際に，非常にお世話になりました．特に，最後の半年間で同様なテーマの後輩である中村翔太君，木村洸仁君にはよく夜遅くまで実験と付き合っていた大変助かりました．

最後に，このような長期にわたる留学生活を支えになってくれた台湾に住む父，母，姉に心から感謝します．